

**Komposiittimateriaalit:  
Biolujiteaineet ja -sidosaineet**

Mikko Salonen

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

2021

## Sisällys

---

<b>1. JOHDANTO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KOMPOSIITTI.....</b>	<b>2</b>
2.1. Lujiteaineet.....	2
2.2. Sidosaineet .....	4
2.3. Komposiittien valmistus- ja karakterisointimenetelmät.....	5
<b>3. BIOLUJITEAINEET JA -SIDOSAINEET .....</b>	<b>7</b>
3.1. Biolujiteaineet .....	7
3.1.1. Nano- ja mikroselluloosapohjaiset lujiteaineet .....	7
3.1.2. Heinäkasvikuidut .....	10
3.1.3. Puukuidut .....	12
3.1.4. Maatalousjätekuudit .....	15
3.2. Biosidosaineet .....	19
3.2.1. Furaanipohjaiset hartsit .....	19
3.2.2. Epoksihartsit .....	25
3.2.3. Bentsoksatsiinipohjaiset hartsit .....	31
3.2.4. Polylaktidihartsit .....	39
3.2.5. Vitriimeerit .....	44
<b>4. YHTEENVETO .....</b>	<b>50</b>
<b>5. VIITTEET .....</b>	<b>52</b>

## 1. JOHDANTO

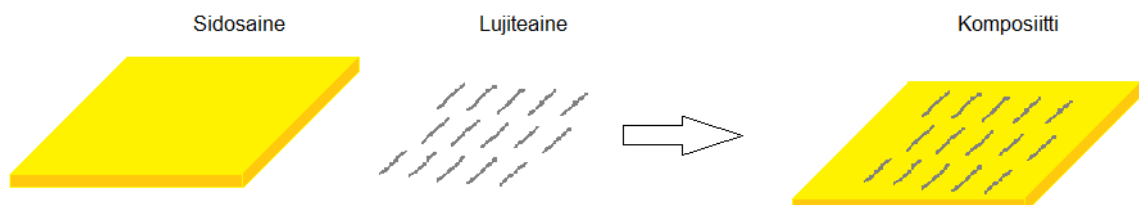
Fossiilisia raaka-aineita käytetään paljon teollisuudessa polttoaineiden ja erilaisten materiaalien valmistukseen. Maapallon ehtyvät fossiiliset luonnonvarat sekä näiden aiheuttamat haitat ympäristölle ja ihmisten terveydelle ovat kiihdyttäneet biomateriaalien kehitystä. Tässä asiayhteydessä biomateriaaleilla tarkoitetaan biomassapohjaisia materiaaleja, eikä niinkään biohajoavia materiaaleja. Jälkimmäiseen voivat lukeutua sekä fossiiliset että biomassapohjaiset materiaalit riippuen siitä, miten ne reagoivat luonnossa muun muassa valon, kosteuden ja lämmön vaikutuksesta.

Eräs paljon käytetty ja monipuolinen materiaaliperhe on komposiitit. Fossiilisia raaka-aineita on jo pitkään käytetty komposiittien pääkomponenttien, eli sidosaineiden ja lujiteaineiden valmistuksessa. Fossiilisten raaka-aineiden korvaaminen biomassapohjaisilla on herättänyt runsaasti mielenkiintoa ja aiheesta on tehty paljon tutkimusta. Biokomposiittien kehityksessä on pyritty valmistamaan täysin biomassapohjaisia materiaaleja, sekä vähentämään fossiilisten raaka-aineiden käyttöä korvaamalla osa fossiilista materiaaleista biomassapohjaisilla täyteaineilla.

Tässä tutkielmassa keskitytään lähiaikoina kehitettyjen biopohjaisten lujite- ja polymeerisidosaineiden käsittelyyn. Lujiteaineiden tapauksessa tarkastellaan erilaisia biomassalähteitä materiaaleille, sekä miten näillä voidaan vaikuttaa valmistettujen komposiittien mekaanisiin ominaisuuksiin. Sidosaineiden tapauksessa tarkastellaan, miten polymeerien rakenteella ja funktionaalisilla ryhmillä voidaan vaikuttaa polymeerisidosaineen ominaisuuksiin. Haluttuja ominaisuuksia ovat esimerkiksi biohajoavuus, heikko sähkönjohtavuus, korkea happibarriääri, sekä hyvät mekaaniset ja termiset ominaisuudet.

## 2. KOMPOSIITTI

Komposiitit ovat materiaaleja, jotka koostuvat sidosaineesta ja lujiteaineesta (kuva 1). Sidosaine toimii komposiitissa matriisina, joka sitoo lujiteaineen yhteen. Lujiteaineen tehtävänä on parantaa sidosainemateriaalin käytettävyyttä esimerkiksi nostamalla sen mekaanisia, sähköisiä ja termisiä ominaisuuksia. Komposiitit ovat yleisesti ottaen kevyitä, lujia, korroosionkestäviä ja näistä on mahdollista valmistaa edullisesti monipuolisia materiaaleja erilaisiin käyttötarkoituksiin.<sup>1</sup> Komposiitteja ovat muun muassa vaneri, teräsbetoni ja erilaiset polymeerikomposiitit. Luonnossakin esiintyy komposiitteja. Esimerkiksi puu on selluloosan lujittama ligniini/hemiselluloosamatriisi.<sup>1</sup> Komposiitteja käytetään yleisesti sovellutuksissa, joissa halutaan korvata teräs jollakin kevyemmällä, edullisemmalla tai huonosti sähköä johtavalla materiaalilla. Sovellutuksia ovat muun muassa arkkitehtuuri, lääketieteen tekniikka, infrastruktuuri, sähkölaitteet, sekä autot ja liikenne. Komposiittimateriaalien käytöllä on merkittävä vaikutus liikenteen päästöjen hillinnässä. Autojen ja lentokoneiden korimateriaaleissa perinteisesti käytetty teräs on jo laajasti korvattu kevyemmällä komposiittimateriaaleilla.<sup>1</sup> Kevyemmät ajoneuvot ja lentokoneet kuluttavat vähemmän polttoainetta ja siten tuottavat vähemmän CO<sub>2</sub>-päästöjä.<sup>2</sup>



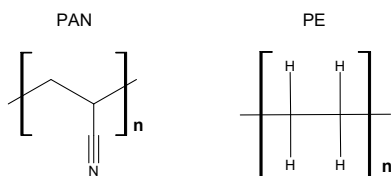
**Kuva 1:** Komposiittimateriaali ja sen pääkomponentit

### 2.1. Lujiteaineet

Teollisuudessa lujiteaineina käytetään yleisimmin erilaisia kuituja, partikkeleita tai hiutaleita.<sup>1</sup> Kuiduista valmistetut komposiitit ovat kuitenkin yleisesti ottaen lujempia, koska komposiittiin kohdistuva ulkoinen kuormitus siirtyy paremmin sidosaineesta kuitulujiteaineeseen. Tämä johtuu kuidun hyvästä pituus-läpimitta-suhteesta.<sup>1</sup> Teollisuudessa käytettyjä kuituja ovat muun muassa lasikuitu, hiilikuitu ja aramidi.

Lasikuidut koostuvat ohuista lasisäikeistä, joiden ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa erilaisilla oksideilla. Esimerkiksi lämpölaajenemista voidaan hillitä piidioksidilla; vesihappo- ja emäskestävyyttä voidaan parantaa kalsiumoksidilla ja vihreä väri saadaan lisättyä rauta(III)oksidilla.<sup>1</sup> Lasikuidusta on siis mahdollista valmistaa monipuolisia komposiitteja, mutta tällä on myös omat haittansa. Lasikuitu ei ole biohajoavaa ja lasikuitupartikkelit ovat karsinogeeneja, mutageeneja ja solumyrkkyjä.<sup>3</sup> On siis tärkeää löytää vaihtoehtoisia materiaaleja, joilla voitaisiin korvata lasikuidut.

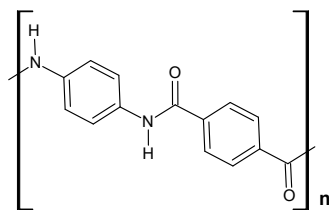
Hiilikuiduksi luokitellaan kuidut, joiden massasta vähintään 92 % on hiiltä.<sup>4</sup> Hiilikuituja voidaan valmistaa sekä uusiutuvista että uusiutumattomista raaka-aineista. Hiilikuitujen esiasteita ovat muun muassa polyakryliniiri (PAN), piki, selluloosa, ligniini ja polyeteeni (PE).<sup>1</sup> Kuvassa 2 on esitetty polyakryliniirin ja polyeteenin rakenteet.



**Kuva 2:** PAN- ja PE-polymeerit

Hiilikuitujen hyvä lujuus-paino-suhde tekee näistä haluttuja materiaaleja erilaisissa sovellutuksissa. Erityisesti autojen ja lentokoneiden rakenteissa käytetään nykyään paljon hiilikuituja.<sup>4</sup> Hiilikuitujen valmistuksessa energiankulutus on suhteellisen korkea verrattuna esimerkiksi teräksen valmistukseen. Hiilikuitu on kuitenkin tietyissä sovellutuksissa terästä ympäristöystävällisempi valinta materiaalin koko elinkaarta ajatellen, kun otetaan huomioon esimerkiksi materiaalin lujuus-paino-suhteen vaikutus ajoneuvojen polttoaineen kulutukseen.<sup>4</sup> Valmistusvaiheen energiankulutuksen ja fossiilisissa hiilikuiduissa esiintyvien terveydelle haitallisten yhdisteiden takia on tärkeää kehittää uusia biomassapohjaisia hiilikuituja, jotka olisivat ympäristöystävällisempiä ja vähemmän terveydelle haitallisia.

Aramidit eli aromaattiset polyamidit ovat terästä vahvempia synteettisiä kuitumateriaaleja, joita käytetään usein lujiteaineena panssarointiin suunnitelluissa komposiiteissa.<sup>1</sup> Esimerkiksi luotisuojaliiveissä, komposiittikypärissä ja moottoripyöräasusteissa käytetty Kevlar kuuluu aramidikuituihin.<sup>1</sup> Kuvassa 3 on esitetty Kevlarin toistuvan yksikön rakenne.



**Kuva 3:** Kevlarin toistuvan yksikön rakenne

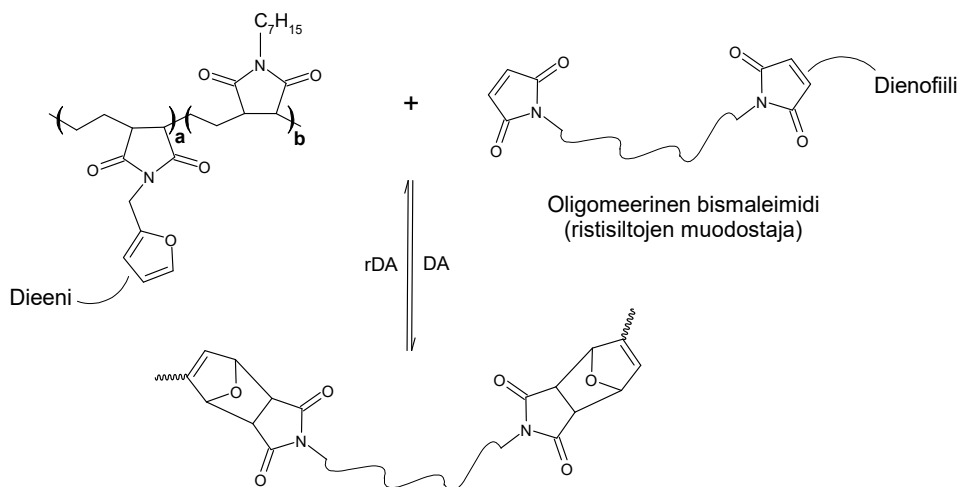
## 2.2. Sidosaineet

Sidosaine eli komposiitin matriisi voi olla esimerkiksi metallia, keramiikkaa tai polymeerimateriaalia (hartsit).<sup>1</sup> Sidosaineilla on käytetystä materiaalista riippuen erilaisia ominaisuuksia, joita voidaan hyödyntää komposiittien valmistuksessa. Sidosaineella voi siis olla useita tehtäviä, mutta komposiitin mekaanisia ominaisuuksia ajatellen sidosaineen päätehtävä on ottaa vastaan komposiittiin kohdistuva ulkoinen kuormitus ja jakaa se lujitemateriaalille.<sup>5</sup>

Polymeerisidosaineina käytettävät muovit voidaan jakaa kahteen ryhmään: kertamuoveihin ja kestopuoveihin.<sup>1</sup> Kertamuovin kovetusprosessi on irreversiibeli, kun taas kestopuoveja ei koveteta ja näiden muotoa voidaan muokata lämpökäsittelyllä. Erot näiden kahden polymeerityypin käyttäytymisessä voidaan selittää polymeeriketjujen välisillä vuorovaikutuksilla. Kertamuovin tapauksessa polymeeriketjut ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla niin sanottujen ristisiltojen välityksellä, kun taas kestopuovissa polymeeriketjujen välillä ei ole vahvoja sidoksia.<sup>6</sup> Täten kertamuovi hajoaa ennen sulamista lämmitettäessä ja sen liukoisuus on merkittävästi huonompi kuin kestopuovin.<sup>6</sup>

Kestomuoveja ovat esimerkiksi akryyli, polyolefiinit ja akryylinitriilibutadienistyreeni (ABS). Kertamuoveja taas ovat muun muassa polyesteri-, epoksi-, vinyyliesteri-, polyuretaani- ja syanaattiesterihartsit.<sup>1</sup> Mielenkiintoisen poikkeuksen kertamuoveihin tekevät polymeerit, joilla on kovalenttisesti mukautuvat verkostot (covalent adaptable network, CAN).<sup>6</sup> Nämä polymeeriketjut ovat kiinni toisissaan kovalenttisilla sidoksilla, mutta polymerisaatioreaktio on reversiibeli. Tällaiset kovalenttiset sidokset voidaan siis katkaista muun muassa lämmön tai valon vaikutuksesta.<sup>6</sup> Esimerkiksi reversiibeliä Diels-Alder-reaktiota (DA) voidaan käyttää CAN-yhdisteiden polymeeriketjujen

yhteen linkittämiseen.<sup>6</sup> Kuvassa 4 on esitetty eräässä komposiittimateriaalissa käytetyn CAN-polymeerin ristosiltojen muodostus ja sidosten uudelleen katkeaminen DA-reaktiolla.<sup>7</sup>



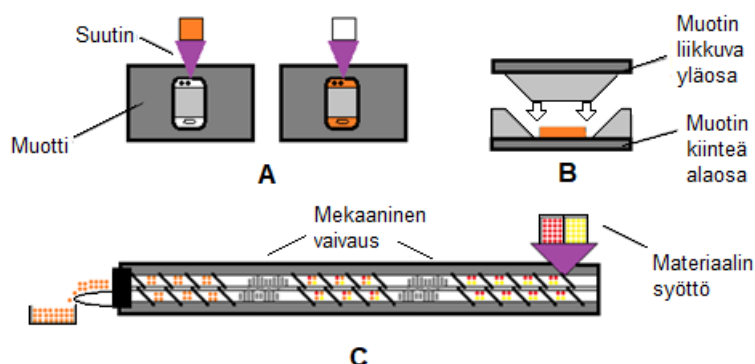
**Kuva 4:** Esimerkki Diels-Alder-reaktiosta ja sidosten uudelleen katkeamisesta

Kertamuovit ovat laajemmin käytössä, koska niitä on helpompi valmistaa ja valmistuskustannukset ovat matalammat.<sup>8</sup> Kestomuoveilla on kuitenkin omat etunsa, joista olennaisimpana parempi käsittelymahdollisuus. Kestomuovit ovat myös tyypillisesti kertamuoveja taipuisampia ja niillä on korkea iskulujuus, mikä tekee kestomuoveista kestäviä materiaaleja. Tämän lisäksi kestomuoveilla on usein hyvä kierrätettävyys.<sup>1</sup>

### 2.3. Komposiittien valmistus- ja karakterisointimenetelmät

Komposiittien valmistukselle on lukuisia menetelmiä, kuten ruiskuvalu eli injektio, muottiin puristus eli kompressio, sekä ekstruusio.<sup>9</sup> Ruiskuvalu on yleinen menetelmä komposiittien valmistuksessa, jossa sidosaineena on käytetty kestomuovia. Menetelmää käytetään yleensä tarkkuutta vaativissa sovellutuksissa, kuten autojen, puhelien ja tietokoneiden osien valmistuksessa.<sup>9</sup> Menetelmässä sula komposiittiseos ruiskutetaan muottiin, jossa se jäähtyessään kovettuu.<sup>1, 9</sup> Muottiin puristuksessa sidosaine ja lujiteaine sekoitetaan/pinotaan muottiin, minkä jälkeen ne prässätään esimerkiksi hydraulisella prässillä.<sup>1</sup> Näin voidaan valmistaa hyvin vahvoja komposiitteja, esimerkiksi paneeleja autoteollisuuden tarpeisiin.<sup>9</sup> Ekstruusiossa materiaali syötetään sylinteriin, jossa pyörivä ruuvi/ruuvit kuljettavat

materiaalia sylinterin toiseen päähän. Kuljettimessa raaka-aineista muodostuu sula komposiittiseos lämpötilan ja paineen vaikutuksesta.<sup>9</sup> Ruuvikuljetin suunnitellaan sen perusteella, minkälaisia polymeerejä sillä aiotaan käsitellä. Jotkin materiaalit vaativat esimerkiksi mekaanista vaivautusta tai muuttuvia lämpötilaprofiileja. Ekstruusiota käytetään pääasiassa sidos- ja lujiteaineen sekoitukseen.<sup>9</sup> Seosta voidaan käyttää esimerkiksi ruiskuvalussa tai muottiin puristuksessa, jossa komposiittikappale saa lopullisen muotonsa.<sup>9</sup> Kuvassa 5 on esitetty ruiskuvalun (A), muottiin puristuksen (B) ja ekstruusion (C) perustoimintaperiaatteet.



**Kuva 5:** Injektio (A), kompressio (B) ja ekstruusio (C)

Komposiittien karakterisointiin käytetään monipuolisia menetelmiä. Pintaominaisuuksia tutkitaan muun muassa valo- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, sidoksia NMR- ja FTIR-menetelmillä, sekä lämpöominaisuuksia termogravimetrisesti ja kalorimetrisesti. Näiden lisäksi usein selvitetään käyttökohteiden kannalta olennaisia ominaisuuksia, kuten mekaaniset ominaisuudet, happibarriääri ja veden absorptio.

Pyyhkäisyelektronimikroskopiaa (scanning electron microscopy, SEM) käytetään silloin, kun halutaan parempi resoluutio ja suurennos kuin mitä saataisiin perinteisellä valomikroskoopilla.<sup>10</sup> Tämä vaatii näkyvää valoa (~400–700 nm) pienempää näytteestä emittoituvaa säteilyn aallonpituutta, mikä saavutetaan pommittamalla näytettä korkeaan energiaan kiihdytetyillä elektroneilla. Tästä seuraa erilaisten partikkelien, kuten elektronien, röntgensäteilyn ja fotonien emittoituminen näytteen pinnasta ja näitä signaaleja käytetään SEM-analyyseissä.<sup>10</sup> SEM-analyysistä saadaan pintaominaisuuksien lisäksi informaatiota kiderakenteesta ja kemiallisesta koostumuksesta sekä voidaan selvittää, miten



olosuhteiden kuten lämmön muutokset vaikuttavat edellä mainittuihin ominaisuuksiin.<sup>10</sup>

Termogravimetriassa (TGA) tarkastellaan näytteen massan muutosta lämpötilan funktiona. TGA-analyysit tehdään ympäristöltä suljetussa laitteistossa, joka koostuu vaa'asta, näyteastiasta, uunista ja lämpömittarista/säätimestä.<sup>11</sup> TGA antaa informaatiota näytteessä tapahtuvista muutoksista eri lämpötiloissa, kuten missä lämpötilassa näytteen vesi ja helposti haihtuvat orgaaniset yhdisteet alkavat haihtua, sekä missä lämpötilassa itse näyte alkaa hajota.<sup>11</sup>

Differentiaalisessa pyyhkäisykalorimetriassa (differential scanning calorimetry, DSC) mitataan se energiamäärä, joka vaaditaan näytteen lämpötilan muutokseen. Menetelmää käytetään näytteen fysikaalisten ominaisuuksien, kuten sulamisen ja kiteisyyden selvittämiseen, sekä näihin liittyviin entalpian ja entropian muutoksien tarkasteluun. Polymeerien tapauksessa DSC on erityisen hyödyllinen menetelmä lasisiirtymän määrittämisessä.<sup>12</sup> Lasisiirtymälämpötilassa ( $T_g$ ) amorfinen aine muuttuu kovasta viskoosiseksi. Muutos johtuu polymeeriketjujen siirtymisestä stationääritilasta liikkeelle, jolloin ketjujen välinen etäisyys kasvaa.<sup>13</sup>

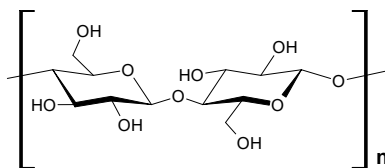
### **3. BIOLUJITEAINEET JA -SIDOSAINEET**

#### **3.1. Biolujiteaineet**

##### **3.1.1. Nano- ja mikroselluloosapohjaiset lujiteaineet**

Biomassasta saadaan prosessoitua selluloosan eri muotoja, joita ovat nanokiteinen selluloosa (CNC), selluloosananofibrillit (CNF), mikrofibrilloitu selluloosa (MFC) ja mikrokiteinen selluloosa (MCC). Näillä on yleisesti ottaen hyvät elastiset ominaisuudet, matala tiheys ja hyvä biohajoavuus.<sup>14</sup> Valmistusprosessissa olosuhteilla voidaan vaikuttaa siihen, missä muodossa selluloosakuidut ovat. Esimerkiksi laimea happokatalysoitu hydrolyysi tuottaa MCC-muotoa ja väkevä happo yhdessä pitkän hydrolyysiajan kanssa tuottaa CNC-muotoa.<sup>14</sup> Näistä kahdesta MCC on edullisempi valmistaa ja saannot ovat olleet parempia. MCC:n haittapuolena on vetysidoksista aiheutuva agglomeroituminen. Tämä johtaa pienempään MCC:n ominaispinta-alaan ja heikentyneisiin vuorovaikutuksiin sidosaineen ja lujiteaineen välillä. Tämän takia sidosaine siirtää

heikommin ulkoista kuormitusta lujiteaineelle ja komposiitin mekaaniset ominaisuudet kärsivät.<sup>14</sup> Kuvassa 6 on esitetty selluloosan rakenne.



**Kuva 6:** Selluloosan rakenne

Graninger tutkimusryhmineen selvitti, voitaisiinko ekstruusioprosessissa mekaanisella käsittelyllä vaikuttaa MCC:n pintaominaisuuksiin. Tutkimuksessa valmistettiin komposiitteja, joissa sidosaineena käytettiin etyleenivinyylialkoholia (EVOH) ja 5 tai 15 massa-% mikrokiteistä selluloosaa.<sup>14</sup> Tutkimuksessa käytettiin kahta erilaista ekstruusioruuvimallia, joista toisessa mekaaniseen vaivaukseen suunniteltu osa kohdisti pienemmän voiman komposiittimateriaaliin (LS) ja toisessa kohdistunut voima oli suurempi (HS). Valmistettujen komposiittien mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 1.<sup>14</sup>

**Taulukko 1:** MCC/EVOH-komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Taivutusjäykkyys (GPa)	Taivutuslujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
EVOH, LS	3,60	130	4,8
MCC (5 m%)/EVOH, LS	3,75 (+4 %)	108 (−17 %)	3,3
MCC (15 m%)/EVOH, LS	4,25 (+18 %)	117 (−10 %)	3,5
EVOH, HS	3,54	125	5,0
MCC (5 m%)/EVOH, HS	3,86 (+9 %)	110 (−12 %)	4,6
MCC (15 m%)/EVOH, HS	4,34 (+23 %)	120 (−4 %)	3,8

Tutkimusten perusteella HS-käsittelyssä osa MCC-rakenteista hajosi nanoselluloosapartikkeleiksi, mikä nosti komposiitin taivutusjäykkyyttä. EVOH-polymeerin taivutuslujuus ja murtovenymä laskivat kaikissa komposiittinäytteissä MCC:n lisäyksen seurauksena. DSC- ja TGA-analyysien perusteella MCC:n lisäys ei vaikuttanut EVOH:n lasisiirtymälämpötilaan tai lämmönkestoön.<sup>14</sup>

Toisessa tutkimuksessa Kusmono tutkimusryhmineen pyrki vaikuttamaan kitosaanipolymeerin (CS) heikkoihin mekaanisiin ominaisuuksiin nanokiteisellä selluloosalla (CNC).<sup>15</sup> Tyypillisesti CNC:n lisäys sidosainepolymeeriin parantaa tämän mekaanisia ominaisuuksia, kuten vetolujuutta, mutta myös nostaa

komposiittikalvon hydrofiilisyyttä.<sup>15</sup> Selluloosan hydrofiilisyyden tuottaa ongelmia erityisesti sovellutuksissa, joissa halutaan estää vettä kulkeutumasta komposiitin läpi ja absorboitumasta siihen. Esimerkiksi elintarvikepakkauksissa vesihöyryn kulkeutuminen pakkauksen läpi vaikuttaa tuotteen säilyvyyteen ja veden absorboituminen elintarvikkeesta pakkausmateriaaliin aiheuttaa turpoamista. Valmistetuille komposiiteille tehtiin mekaaniset testit, joiden tulokset on esitetty taulukossa 2.<sup>15</sup>

**Taulukko 2:** CNC/CS-komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
CS	1,69	20	4,7
CNC (2 m%)/CS	1,38 (–18 %)	20 (+0 %)	7,5
CNC (4 m%)/CS	4,03 (+138 %)	58 (+190 %)	17,9
CNC (8 m%)/CS	5,44 (+222 %)	25 (+25 %)	2,9

Tutkimusten perusteella liian suuri pitoisuus CNC-partikkeleja johtaa CNC-agglomeroitumiseen, mikä heikentää lujiteaineen ja sidosaineen välistä adheesiota. Tästä seuraa matalampi vetolujuus ja murtovenymä.<sup>15</sup>

Metsäkadon ehkäisemiseksi tulisi kasvibiomassan rinnalle etsiä muitakin biopohjaisia nanoselluloosalähteitä.<sup>16</sup> Bakteeripohjainen nanoselluloosa on eräs kiinnostava vaihtoehto. Tiedetyt bakteerit erittävät solun ulkopuolelle sokeripolymeerejä ja näitä voidaan hyödyntää nanoselluloosan tuotannossa. Tällaisia bakteereja ovat muun muassa eräät *Acetobacter*-, *Agrobacterium*-, *Azotobacter*- ja *Rhizobium*-sukuihin kuuluvat bakteerit.<sup>16</sup> Etu bakteeripohjaisessa selluloosassa on sen puhtaus. Kasvipohjaisissa kuiduissa on selluloosan lisäksi muitakin yhdisteitä kuten hemiselluloosaa, ligniiniä ja erilaisia vahoja, minkä vuoksi kasvikuidut vaativat aina esikäsittelyä, jos näistä halutaan valmistaa puhdasta nano-/mikroselluloosaa. Esimerkiksi Kusmonon tutkimuksessa Rami-kasvista kerätyille kuiduille piti tehdä vahanpoisto, valkaisu ja emäskäsittely ennen selluloosan pilkkomista nanoselluloosaksi.<sup>15</sup> Nämä prosessit ovat usein kalliita ja käytetyt kemikaalit ympäristölle haitallisia.<sup>17</sup>

*Acetobacter*-sukuun kuuluvaa *Komagataeibacter*-lajia pidetään erityisen tehokkaana selluloosalähteenä. Tätä saadaan eristettyä esimerkiksi etikasta ja hedelmämehestä.<sup>16</sup> Haghighi tutkimusryhmineen valmisti tästä lajista

bakteeripohjaisia selluloosananosäikeitä (bacterial cellulose nanowhiskers, BCNW), joita käytettiin lujitteena gelatiini/polyvinyylialkoholi (GL/PVA) komposiitissa. Tarkoituksena oli parantaa polymeeriseoksen mekaanisia ominaisuuksia, sekä vähentää veden absorptiota.<sup>17</sup> Selluloosananosäikeitä sekoitettiin vaihtelevilla pitoisuuksilla polymeeriseokseen ja valmistettujen komposiittien ominaisuuksia tutkittiin. Taulukossa 3 on esitetty BCNW/GL/PVA-komposiittien mekaaniset ominaisuudet.<sup>17</sup>

**Taulukko 3:** BCNW/GL/PVA-komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
GL/PVA	0,83	22	28,9
BCNW (1 m%)/GL/PVA	0,94 (+13 %)	23 (+5 %)	34,6
BCNW (2,5 m%)/GL/PVA	0,91 (+10 %)	24 (+9 %)	34,5
BCNW (5 m%)/GL/PVA	0,89 (+7 %)	24 (+9 %)	36,9
BCNW (7,5 m%)/GL/PVA	0,98 (+18 %)	27 (+23 %)	40,8
BCNW (10 m%)/GL/PVA	0,82 (−1 %)	21 (−5 %)	31,6

Tutkimusten perusteella bakteeripohjainen nanoselluloosa vaikuttaa samankaltaisesti komposiittimateriaalien mekaanisiin ominaisuuksiin kuin kasvipohjainen. Vetojäykkyydessä ja vetolujuudessa havaitaan parempia tuloksia, kunnes BCNW:n pitoisuus on liian suuri ja nanoselluloosapartikkelien väliset vuorovaikutukset voimistuvat.<sup>17</sup> Mielenkiintoinen ero Kusmonon ja Haghighin tutkimusten välillä on komposiittien hydrofiilisyydessä. BCNW:n lisäyksellä havaittiin olevan komposiitin vesihöyryn permeabiliteettia laskeva vaikutus, kun taas nanokiteinen selluloosa teki komposiitista hydrofiilisemmän. Nanoselluloosan lisäyksen vaikutus komposiitin hydrofiilisyyteen riippuu lujitteen ja sidosaineen välisistä vuorovaikutuksista. Rakenteessa esiintyvillä vapailla hydroksyyliyhmillä on materiaalin hydrofiilisyyttä nostava vaikutus.<sup>17</sup>

### 3.1.2. Heinäkasvikuidut

Heinäkasvit ovat paljon tutkittuja ja laajasti käyttöönotettuja biokuitulähteitä. Tällaisia kasveja ovat esimerkiksi tiikeriruoho<sup>18</sup>, osmankäämit<sup>19</sup> ja etelänsormihirssi.<sup>20</sup> Komposiittien valmistuksen kannalta olennaisimmat erot eri kasvien välillä ovat saatavuudessa ja kuitujen koostumuksessa. Esimerkiksi

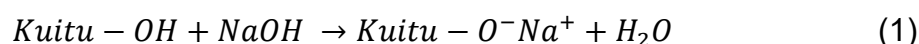
selluloosan, ligniinin, hemiselluloosan, sekä vahojen ja öljyjen pitoisuudet voivat vaihdella käytetystä kasvista riippuen.<sup>18</sup> Selluloosa on tärkeä yhdiste kuidun ja sidosaineen välisen adheesion kannalta. Kuidun muilla yhdisteillä kuten hemiselluloosalla ja ligniinillä voi olla tätä adheesiota häiritsevä vaikutus. Nämä muodostavat kerroksen kuidun pinnalle, mikä haittaa selluloosan ja sidosaineiden välisten sidosten muodostumista.<sup>20</sup> Kuidut täytyy siis pintakäsitellä ennen käyttöä. Yleinen menetelmä on emäskäsittely natriumhydroksidilla. Kuidun koostumus määrittää sen, kuinka väkevää NaOH-liuosta käytetään ja kuinka kauan kuituja pitää liuottaa. Tyypillisesti NaOH-pitoisuus vaihtelee 1–20 % välillä ja liuotusaika on 15 minuutista 24 tuntiin.<sup>20</sup> Kuitulähteen valinnalla voidaan siis merkittävästi vaikuttaa esikäsittelyvaiheen kustannuksiin ja ajankäyttöön. Esikäsittelyn jälkeen kuidut yleensä leikataan sopivaan mittaan. Kokoluokka on tyypillisesti useita senttimetrejä.<sup>20</sup> Kasvikuituja ei siis lisätä sidosaineeseen nano- ja mikroselluloosan tavoin partikkeleja sisältävänä suspensiona<sup>15</sup> vaan useimmin kuivattuina kuitusäikeinä.

Kader<sup>19</sup> ja Lokantara<sup>20</sup> tutkimusryhmineen valmisti emäskäsitellyillä heinäkasvikuiduilla vahvistettuja komposiitteja. Mekaaniset ominaisuudet on koottu taulukkoon 4.

**Taulukko 4:** Heinäkasvikuiduilla lujitettujen komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti	Vetolujuus (MPa)	Iskulujuus (kJ/m <sup>2</sup> )	Murtovenymä (%)	Viite
Osmankäämikuitu (5 m%) /Polystyreeni	14	-	1,9	XIX
Osmankäämikuitu (20 m%) /Polystyreeni	22 (+57 %)	-	1,0	XIX
Osmankäämikuitu (30 m%) /Polystyreeni	17 (+21 %)	-	0,7	XIX
Etelänsormihirssikuitu (20 V%) /polypropyleeni	14	5	-	XX
Etelänsormihirssikuitu (25 V%) /polypropyleeni	16 (+14 %)	29 (+480 %)	-	XX
Etelänsormihirssikuitu (30 V%) /polypropyleeni	19 (+36 %)	41 (+720 %)	-	XX

Puhtaiden polystyreenin ja polypropyleenin mekaanisia ominaisuuksia ei ilmoitettu, mutta tulosten perusteella kasvikuuduilla on samankaltainen vaikutus kuin nano- ja mikroselluloosalla. Kuitua lisätessä komposiittien lujuus kasvaa optimaaliseen kuitupitoisuuteen asti ja tämän jälkeen lisäys alkaa heikentämään komposiittia. Optimaalinen osmankäämipitoisuus polystyreenikomposiitissa oli 20 massa-% ja optimaalinen etelänsormihirssipitoisuus oli 30 tilavuus-%. Kuitujen emäskäsittelyllä havaittiin olevan vaikutus komposiitin veden absorptioon.<sup>19</sup> Emäskäsittelyllä kuidulla on vähemmän vapaita hydroksyyli ryhmiä, jotka potentiaalisesti muodostaisivat vetysidoksia vesimolekyylien kanssa. Kuidun ja natriumhydroksidin välinen reaktioyhtälö on esitetty yhtälössä 1.<sup>19</sup>



### 3.1.3. Puukuidut

Puukuidut ovat ympäristöystävällinen, uusiutuva ja helposti kierrätettävä vaihtoehto fossiilisille lujiteaineille.<sup>2</sup> Puukuidut koostuvat rinnakkaisista putkilomaisista soluista, joilla on huokoinen pinta. Solurakenteensa takia puukuiduilla on heikot mekaaniset ominaisuudet, eivätkä ne sovellu sellaisenaan lujitemateriaaliksi useimpiin sovellutuksiin. Erilaisia esikäsittelymenetelmiä on kehitetty, joilla voidaan vaikuttaa kuidun pintaominaisuuksiin ja tiheyteen.<sup>2</sup> Kuitujen mekaanisia ominaisuuksia on paranneltu muun muassa emäskäsittelyllä ja kuumaprässäyksellä, jotka johtavat ligniinin ja hemiselluloosan irtoamiseen, sekä soluseinän kokoon puristumiseen. Haittapuolena edellä mainitussa käsittelyssä on ympäristölle haitalliset kemikaalit ja ajankäyttö. Esimerkiksi kuumaprässäys voi kestää jopa kahdeksan tuntia.<sup>2</sup> Vaihtoehtoiseksi menetelmäksi on ehdotettu kuumajauhatusprosessia, jossa kuidut jauhetaan defibraattorissa ennen komposiitin valmistusta. Näin kuitujen pintakäsittely voidaan tehdä ilman kemiallista käsittelyä.<sup>2</sup> Tang tutkimusryhmineen valmisti poppelipuusta kuituja kuumajauhatusprosessilla. Kuituja käytettiin komposiittien valmistukseen ja tutkittiin, miten komposiitin tiheys vaikuttaa sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Valmistettujen komposiittien kuitupitoisuus oli 84 massa-% ja sidosaineena käytettävän fenolisen hartsin (PR) 16 massa-%.<sup>2</sup> Taulukossa 5 on esitetty valmistettujen komposiittien ja vertailupohjana käytetyn pelkän poppelin mekaaniset ominaisuudet.<sup>2</sup>

**Taulukko 5:** Poppeli/PR-komposiitin mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti	Taivutusjäykkyys (GPa)	Taivutuslujuus (MPa)	Iskulujuus (kJ/m <sup>2</sup> )
Poppeli	3,89	33	-
Poppeli/PR, 1,1 g/cm <sup>3</sup>	5,87 (+51 %)	76 (+130 %)	2
Poppeli/PR, 1,2 g/cm <sup>3</sup>	7,15 (+84 %)	86 (+161 %)	3
Poppeli/PR, 1,3 g/cm <sup>3</sup>	8,45 (+117 %)	98 (+197 %)	6
Poppeli/PR, 1,4 g/cm <sup>3</sup>	9,45 (+143 %)	102 (+209 %)	7

Mekaanisten testien tuloksista nähdään, että Poppeli/PR-komposiitti on merkittävästi lujempi materiaali kuin poppeli sellaisenaan.<sup>2</sup> Tiheämmällä komposiitilla on korkeampi lujuus ja jäykkyys, mikä selittyy tiheämmän materiaalin pienentyneellä ominaispinta-alalla. Termisten mittausten perusteella tiheys ei vaikuttanut komposiitin lämmönkestoon.<sup>2</sup>

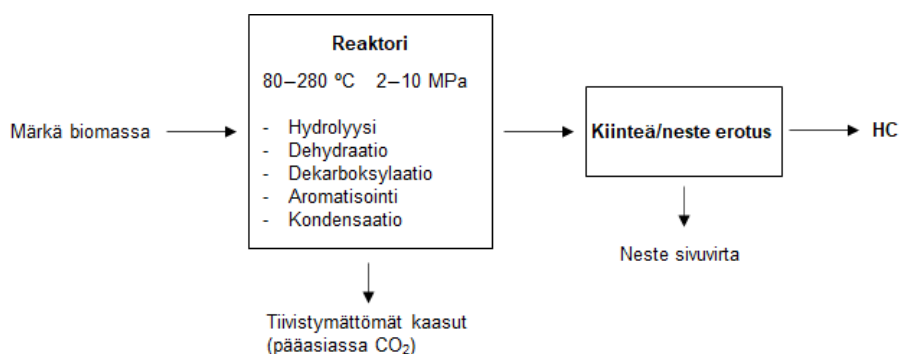
Kuituyhdistelmien vaikutusta komposiittien ominaisuuksiin on myös tutkittu. Luonnonkuidut poikkeavat toisistaan esimerkiksi pituus-läpimitta-suhteeltaan riippuen muun muassa kuitulähteen selluloosapitoisuudesta.<sup>5</sup> Tutkimusten perusteella kuituyhdistelmien käytöllä voi olla komposiitin mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia tehostava vaikutus. Luonnonkuituja voidaan myös käyttää lasikuidun kanssa kuituseoksena, jolloin tarvittavan lasikuidun määrä pienenee. Näin voidaan vaikuttaa komposiitin kokonaiskustannuksiin ja ympäristövaikutuksiin.<sup>5</sup> Atmakuri tutkimusryhmineen valmisti eväpalmun (caryota, C) ja sisalagaaven (sisal, S) kuiduilla vahvistettuja epoksikomposiitteja vaihtelevilla C/S-suhteilla. Kuitujen yhteenlaskettu pitoisuus komposiiteissa oli 40 massa-%.<sup>5</sup> Mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 6.<sup>5</sup>

**Taulukko 6:** C/S-kuiduilla vahvistetun komposiitin mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti	Taivutusjäykkyys (GPa)	Vetojäykkyys (GPa)	Taivutuslujuus (MPa)	Vetolujuus (MPa)
40C/0S/Epoksi	2,14	4,20	64	22
25C/15S/Epoksi	2,73 (+28 %)	5,92 (+41 %)	69 (+8 %)	28 (+27 %)
20C/20S/Epoksi	3,06 (+43 %)	6,19 (+47 %)	82 (+28 %)	35 (+59 %)
15C/25S/Epoksi	3,40 (+59 %)	6,44 (+53 %)	89 (+39 %)	38 (+73 %)
0C/40S/Epoksi	2,64 (+23 %)	5,66 (+35 %)	68 (+6 %)	26 (+18 %)

Tutkimusten perusteella kuitusekoituksen käytöllä voidaan nostaa epoksihartsin mekaanisia ominaisuuksia tehokkaammin kuin pelkän sisalagaave- tai eväpalmukuitujen käytöllä. Kuitujen sekoittaminen vähensi samanlaisten kuitujen agglomeraatiota, millä oli vaikutus komposiitin mekaanisiin ominaisuuksiin.<sup>5</sup> Optimaalinen sekoitussuhde oli 15 massa-% eväpalmunkuituja ja 25 massa-% sisalagaavekuituja.<sup>5</sup>

Puunkaarnaa voidaan myös hyödyntää lujitemateriaalien valmistuksessa, kun se muunnetaan biohiileksi.<sup>21</sup> Fossiilisilla hiilikuiduilla kuten hiilinanoputkilla ja grafeenilla on erinomaiset mekaaniset, sähköiset ja kemialliset ominaisuudet, mutta niiden valmistus on kallista ja vihreän kemian näkökulmasta on suositeltavaa ottaa käyttöön myös biohiilikuituja.<sup>21</sup> Biomassa voidaan muuntaa biohiileksi esimerkiksi hydrotermisesti tai pyrolyysillä. Hydrotermisessä hiilentuotannossa käytetään muista menetelmistä poiketen märkää biomassaa. Prosessi ei siis vaadi mahdollisesti kalliita esikuivausvaiheita, mutta hydrotermisesti tuotettu hiili (hydrochar, HC) pitää erottaa nestemäisestä sivuvirrasta. HC:n hydrofobisesta luonteesta johtuen erotus ei prosessina vaadi yhtä paljon energiaa kuin esikuivaus.<sup>22</sup> Kuvassa 7 on esitetty hydrotermisen hiilen valmistusprosessi.<sup>21, 22</sup>



**Kuva 7:** HC:n valmistuksen prosessikaavio

Bejenari tutkimusryhmineen valmisti vaihtelevilla HC-pitoisuuksilla lujitettuja resorsinoli-diglysidyylietteri (RDGE)-komposiitteja. HC:n biomassalähteenä käytettiin kuusen kaarnaa.<sup>21</sup> Valmistettujen komposiittien mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 7.<sup>21</sup>



**Taulukko 7:** HC/RDGE-komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
RDGE	1,80	63	6,8
HC (5 m%)/RDGE	1,73 (–4 %)	25 (–60 %)	1,9
HC (10 m%)/RDGE	1,57 (–13 %)	23 (–63 %)	1,6
HC (15 m%)/RDGE	1,74 (–3 %)	20 (–68 %)	1,3
HC (20 m%)/RDGE	1,40 (–22 %)	18 (–71 %)	1,5

Tutkimuksista käy ilmi, että HC:n lisäys heikensi resorsinoli-diglysidyylietterihartsin mekaanisia ominaisuuksia. Osasyyn mekaanisten ominaisuuksien heikkenemiselle voi olla liian korkea HC-pitoisuus. Aiemmissa tutkimuksissa raportoitu optimaalinen HC-pitoisuus oli 2 massa-%.<sup>23</sup> HC:n lisäyksellä oli lämpöominaisuuksia tehostava vaikutus ja DSC-analyysin perusteella HC toimi katalyyttinä sidosainepolymerin ristissiltojen muodostuksessa.<sup>21</sup> HC on siis potentiaalinen lujitemateriaali, mutta mekaanisten ominaisuuksien kannalta tärkeitä tekijöitä ovat HC-pitoisuuden optimointi sekä hyvän biomassalähteen valinta.

#### 3.1.4. Maatalousjättekuidut

Kiertotalouden periaatteita noudattaen on tärkeää kehittää jätteille monipuolisia käyttökohteita. Maatalousjätteet, kuten hedelmien ja jyvien syömäkelvottomat osat voivat olla hyviä kuitulähteitä lujitemateriaalien valmistuksessa. Maatalousjätteiden käyttöä on tutkittu muun muassa nano- ja mikroselluloosan tuotannossa, komposiittien antimikrobisten ominaisuuksien parantamisessa, sekä biohiilen valmistuksessa.

Joidenkin hedelmien syömäkelvollinen osuus on suhteellisen pieni näiden kokonaismassasta, joten hedelmien viljely tuottaa paljon biojätettä. Esimerkiksi jakkihedelmän massasta vain 15–20 % soveltuu ihmisravinnoksi.<sup>24</sup> Syömäkelvottomasta osuudesta noin puolet koostuu selluloosasta, mikä tekee jakkihedelmäjätteestä hyvän selluloosa lähteen.<sup>24</sup> Kuitujen valkaisulla voidaan vaikuttaa kuidun pintaominaisuuksiin ja siten lujitteen ja sidosaineen väliseen adheesioon. Kuitujen valkaisulla voidaan myös vaikuttaa komposiitin väriin, mikä on tärkeä ominaisuus tietyissä sovellutuksissa. Valkaisu voidaan tehdä esimerkiksi etikkahappo/natriumkloriitti-liuoksessa.<sup>24</sup> Marzuki tutkimusryhmineen valmisti

jakkihedelmänkuiduilla (jackfruit skin powder, JSP) vahvistettuja polylaktidihartseja (polylactic acid, PLA). JSP:n lisäyksellä ei DSC-analyysin perusteella ollut merkittävää vaikutusta polylaktidihartsin lasisiirtymälämpötilaan. Termogravimetrinen analyysi perusteella puhtaalla PLA-hartsilla oli korkein lämmönkesto ja valkaistuilla jakkihedelmänkuiduilla (BJSP) oli paremmat lämpöominaisuudet kuin ei-valkaistuilla kuiduilla.<sup>24</sup> Taulukossa 8 on esitetty PLA/BJSP-komposiittien mekaaniset ominaisuudet.<sup>24</sup>

**Taulukko 8:** BJSP/PLA-komposiitin mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
PLA	4,67	53	9,1
BJSP (10 m%)/PLA	5,33 (+14 %)	17 (−68 %)	4,6
BJSP (20 m%)/PLA	5,44 (+17 %)	19 (−64 %)	4,0
BJSP (30 m%)/PLA	5,56 (+19 %)	21 (−60 %)	4,2
BJSP (40 m%)/PLA	5,22 (+12 %)	14 (−74 %)	3,4

Tutkimusten perusteella BJSP:n lisäys heikensi PLA:n vetolujuutta, mutta teki tästä jäykemmän. Komposiiteilla, joissa käytettiin valkaisemattomia kuituja, oli heikommät mekaaniset ominaisuudet verrattuna komposiitteihin, joissa käytettiin valkaistuja kuituja.<sup>24</sup>

Hedelmänkuorien antimikrobisia ominaisuuksia on hyödynnetty komposiittien valmistuksessa. Tämä on hyödyllinen ominaisuus esimerkiksi elintarvikepakkausmateriaaleissa, missä antimikrobisella kalvolla voidaan vaikuttaa elintarvikkeen säilyvyyteen. Antioksidanttiset ominaisuudet ovat myös hyödyllisiä elintarvikkeen säilymisen kannalta. Nämä hidastavat ruoan hapettumista ja siten vaikuttavat elintarvikkeen säilyvyyteen.<sup>25</sup> Banaaninkuoret ovat tärkkelysrikas biojäte, joka sisältää runsaasti valokemiallisia yhdisteitä, kuten flavonoideja, joilla on antioksidanttisia ja antimikrobisia ominaisuuksia. Säilyvyyteen vaikuttavat tekijät, sekä biohajoavuus tekevät banaaninkuorijauheesta (green banana peel filler, GBPF) potentiaalisen lujiteaineen.<sup>25</sup> Balavairavan tutkimusryhmineen valmisti vaihtelevilla banaaninkuorijauhepitoisuuksilla lujitettuja polyvinyylialkoholi- (PVA) hartseja. Mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 9.<sup>25</sup> GBPF:n hydrofiilisuudesta johtuen komposiittien veden absorptio oli suurempi kuin puhtaalla PVA-hartsilla. Tämä tuottaa haasteita, sillä absorboitunut vesi voi merkittävästi

heikentää komposiitin mekaanisia ominaisuuksia ja useissa sovellutuksissa ei voida käyttää materiaalia, jolla on korkea vesihöyryn permeabiliteetti.<sup>25</sup>

**Taulukko 9:** GBPP/PVA-komposiitin mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti/polymeeri	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)
PVA	5,34	27	50,7
GBPF (5 m%)/PVA	41,70 (+681 %)	33 (+22 %)	25,6
GBPF (10 m%)/PVA	49,20 (+821 %)	37 (+37 %)	22,6
GBPF (15 m%)/PVA	62,50 (+1070 %)	41 (+52 %)	14,5
GBPF (20 m%)/PVA	66,70 (+1149 %)	45 (+67 %)	8,5
GBPF (25 m%)/PVA	53,60 (+904 %)	42 (+56 %)	6,5

Tulosten perusteella GBPF-lujite nostaa PVA-hartsin vetolujuutta, sekä vetojäykkyyttä. Tässä tapauksessa jäykempi komposiitti murtui herkemmin venytettäessä, mikä näkyy murtovenymän laskussa. GBPF:n lämmönkesto on sen sisältämien polyfenoliyhdisteiden takia melko korkea ja termogravimetristen mittausten perusteella GBPF:n lisäys nosti PVA:n lämmönkestoja hieman.<sup>25</sup>

Viljojen syömäkelvoton kuorijäte on potentiaalinen lujitemateriaali lähde. Esimerkiksi riisinjyvän kuori (rice husk, RH) on luja ja kevyt materiaali, jota tuotetaan runsaasti. Pelkästään Intiassa kuorijätettä syntyy noin 840 000 tonnia vuodessa.<sup>26</sup> Riisinkuoresta on mahdollista valmistaa kovia komposiittimateriaaleja. Joissakin sovellutuksissa, kuten hammasproteeseissa, materiaalin kovuus ja kulutuksenkesto on tärkeitä ominaisuuksia.<sup>27</sup> Santhosh tutkimusryhmineen valmisti riisinkuorella ja emäskäsitellyllä Meksikonmeskiten (*Prosopis juliflora*, PJ) kaarnalla lujitettuja epoksihartseja. Lujiteseoksen pitoisuus komposiiteissa oli 70 massa-%. Kovuuden mittauksessa käytettiin Vickersin mikrokovuustestiä ja kovuuden yksikkönä käytetään Vickersin kovuutta (Vickers Hardness, HV).<sup>26</sup> Taulukossa 10 on esitetty RH/PJ/epoksikomposiittien mekaaniset ominaisuudet.<sup>26</sup>

**Taulukko 10:** RH/PJ/epoksikomposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti	Taivutuslujuus (MPa)	Vetolujuus (MPa)	Mikrokovuus (HV)
PJ/Epoksi	35	54	35,1
RH (5 m%)/PJ/Epoksi	38 (+9 %)	65 (+20 %)	36,3 (+3 %)
RH (10 m%)/PJ/Epoksi	42 (+20 %)	81 (+50 %)	40,9 (+17 %)
RH (15 m%)/PJ/Epoksi	43 (+23 %)	106 (+96 %)	47,2 (+34 %)
RH (20 m%)/PJ/Epoksi	56 (+60 %)	96 (+78 %)	51,1 (+46 %)

Tutkimusten perusteella RH:n lisäys nosti PJ/epoksikomposiitin mekaanisia ominaisuuksia ja komposiitin kovuudessa nähdään selvä nousu, kun näihin lisättiin riisinkuori. Kovuutensa puolesta valmistetut komposiitit soveltuisivat potentiaalisesti autoteollisuuden tarpeisiin. Esimerkiksi konepeltien ja tukipalkkien osissa halutaan esteettisistä ja turvallisuus syistä käyttää materiaaleja, jotka eivät naarmuunnu herkästi tai muuta muotoaan kolarin seurauksena.<sup>26</sup>

Tislaamojen sivuvirtaviljaa (distillers' dried grains with solubles, DDGS) on tutkittu potentiaalisena lujiteainelähteenä.<sup>28</sup> DDGS on tislausprosessista jäljelle jäävä jyvän osuus, josta tärkkelys on muunnettu etanoliksi. DDGS ei sellaisenaan sovellu rehuksi ei-märehtiville eläimille, mikä johtuu sen korkeasta kuitupitoisuudesta. DDGS voidaan prosessoida siten, että kuitu erotetaan jyvistä, jolloin rehun ravintoarvo paranee ja kuituja voidaan hyödyntää esimerkiksi lujiteaineina komposiiteissa.<sup>28</sup> Luonnossa UV-valo, lämpö ja kosteus aiheuttavat komposiittien valokemiallista rapautumista. Kasvikuiduissa tämä näkyy muun muassa ligniinin hajoamisena vesiliukoisiksi yhdisteiksi. Muodostuvat yhdisteet, kuten karboksyylihapot, voivat edistää myös sidosaineina käytettävien polymeerien hajoamista.<sup>28</sup> Pandey tutkimusryhmineen valmisti HDPE-komposiitteja, joissa lujitteena käytettiin DDGS-kuituja, sekä maissinjyvän kuorijätettä. Tutkimuksessa selvitettiin UV-rapautumisen vaikutuksia komposiittien mekaanisiin ominaisuuksiin, jotka on esitetty taulukossa 11.<sup>28</sup> Lujitteen osuus oli kaikissa komposiiteissa 50 massa-%.

**Taulukko 11:** DDGS/Maissi/HDPE-komposiittien mekaaniset ominaisuudet

Komposiitti	Taivutusjäykkyys (GPa)	Puristusjäykkyys (GPa)	Taivutuslujuus (MPa)	Puristuslujuus (MPa)
Maissi/HDPE	1,44	0,22	10	6
Maissi/HDPE (UV)	0,81 (−44 %)	0,23 (+5 %)	8 (−20 %)	5 (−17 %)
DDGS/HDPE	1,71	0,53	18	8
DDGS/HDPE (UV)	1,19 (−30 %)	0,64 (+21 %)	13 (−28 %)	16 (+100 %)
DDGS/Maissi /HDPE	1,63	0,71	15	5
DDGS/Maissi /HDPE (UV)	0,94 (−42 %)	0,47 (−34 %)	11 (−27 %)	7 (+40 %)

Tutkimusten perusteella UV-rapautuminen ja veden absorptio aiheuttivat kuitujen turpoamista, mikä heikensi sidosaineen ja kuitujen välisiä vuorovaikutuksia ja johti heikkoihin taivutusominaisuuksiin.<sup>28</sup> DDGS/HDPE-komposiitin puristusominaisuuksissa näkyy merkittävä parannus UV-käsittelyn seurauksena, ja DDGS:n sisältämät hydrofobiset yhdisteet antavat sille suhteellisen matalan veden absorptio. DDGS voisi tämän johdosta olla potentiaalinen lujitemateriaali ulkoilmasovellutuksissa, missä komposiitilta vaaditaan matalampaa veden absorptiota, sekä kestävyyttä UV-rapautumista vastaan.<sup>28</sup>

### 3.2. Biosidosaineet

#### 3.2.1. Furaanipohjaiset hartsit

Biomassalähteistä voidaan jalostaa erilaisia furaaniyhdisteitä, kuten furfuraalia ja hydroksimetyylifurfuraalia (HMF), joita voidaan hyödyntää hartsien valmistuksessa. Edellä mainittujen yhdisteiden tuotantoprosessit eivät ole vielä erityisen kehittyneitä, mikä osittain selittyy käyttökohteiden rajallisuudesta. Tämän vuoksi on tärkeää kehittää uusia käyttökohteita furfuraalille ja hydroksimetyylifurfuraalille.<sup>29</sup>

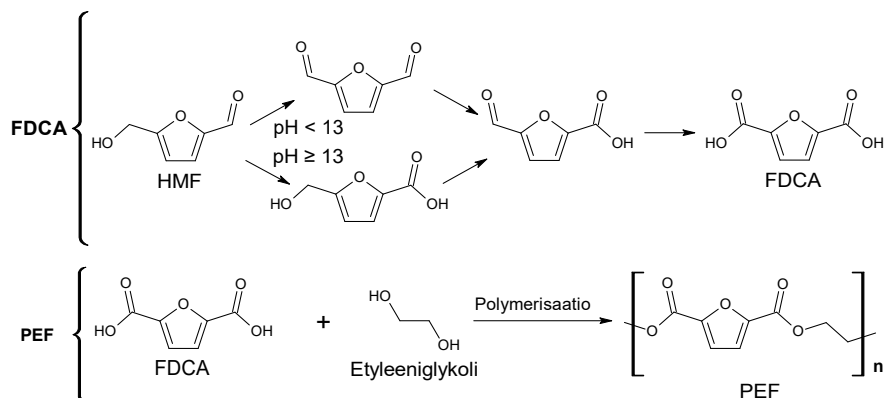
Hydroksimetyylifurfuraalia valmistetaan selluloosasta ja tärkkelyksestä. Tutkittuja biomassalähteitä ovat muun muassa maa- ja metsätalouden jätteet, sekä ruokajäte.<sup>30</sup> Hydroksimetyylifurfuraalin valmistusprosessi koostuu 2–3 vaiheesta, jotka on esitetty kuvassa 8.<sup>30</sup>



**Kuva 8:** Hydroksimetyylifurfuraalin valmistusprosessi

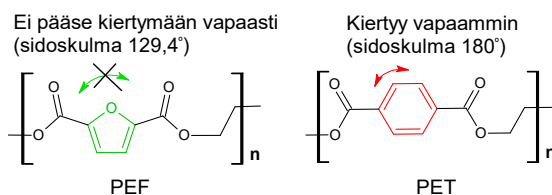
Valmistusprosessi vaatii vielä kehitystä, sillä fruktoosin polymerisaatio humiineiksi ja hydroksimetyylifurfuraalin rehydraatio levuliini- ja muurahaishapoksi laskevat merkittävästi HMF:n saantoa.<sup>30</sup> Hydroksimetyylifurfuraali voidaan muuntaa 2,5-furaanidikarboksyylihapoksi (FDCA), jota voidaan hyödyntää erilaisten polymeerien, kuten polyeteenifuranoaatin (PEF) ja furaanidimetakrylaatin (FD) valmistuksessa.<sup>29</sup>

PEF-muovi on potentiaalinen biomassapohjainen vaihtoehto fossiiliselle PET-muoville, jota käytetään laajasti erilaisissa sovellutuksissa, kuten elintarvikepakkauksissa. Kuvassa 9 on esitetty HMF:n hapettuminen furaanidikarboksyylihapoksi,<sup>31</sup> sekä PEF-muovin synteesi.<sup>32</sup>



**Kuva 9:** FDCA:n ja PEF-muovin synteetit

PEF-muovin valmistuksessa energiankulutus on PET-muovia matalampi ja valmistuksessa syntyy jopa 50 % vähemmän kasvihuonekaasuja.<sup>32</sup> Ympäristötekijöiden lisäksi PEF-muovilla on erinomaiset mekaaniset ja termiset ominaisuudet, sekä korkea happibarriääri. Edellä mainitut ominaisuudet ovat jopa korkeammat kuin PET-muovilla, mikä selittyy PEF-muovin furaanirenkaan ja PET-muovin bentseenirenkaan välisillä eroilla. Furaanirengas poikkeaa bentseenirenkaasta sidosten jäykkyydessä (kuva 10), sekä renkaan koossa, polaarisuudessa ja lineaarisuudessa.<sup>33</sup> Furaanirenkaan epälineaarisuus vaikuttaa tämän kykyyn kiertyä vapaasti, millä on kaasujen permeabiliteettia laskeva vaikutus.<sup>33</sup>



**Kuva 10:** PEF- ja PET-muovin rakenteet ja sidoskulmat

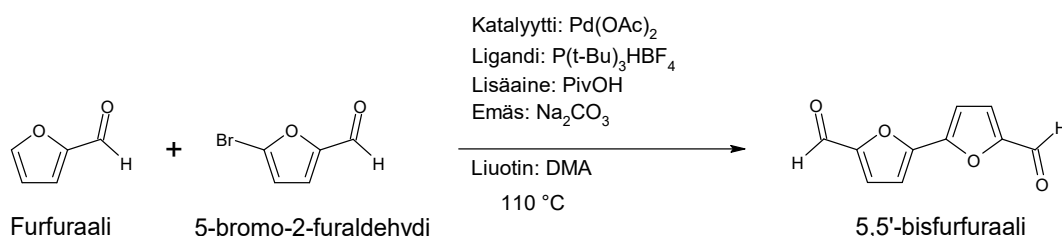
Burgess tutkimusryhmineen vertaili PEF- ja PET-muovin mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia, sekä näiden happikaasun permeabiliteettia. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 12.<sup>33</sup> Varastomoduulilla tarkoitetaan viskoelastiseen materiaaliin varastoituneen energian elastista osuutta ja  $T_d$  on lämpötila, jossa alkaa näytteen lämpöhajoaminen.<sup>33</sup>

**Taulukko 12:** PEF- ja PET-muovien ominaisuudet

Harts	Varastomoduuli (GPa)	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	Hapen permeabiliteetti
PET	2,12	76	413	0,11
PEF	3,29 (+55 %)	85	389	0,01

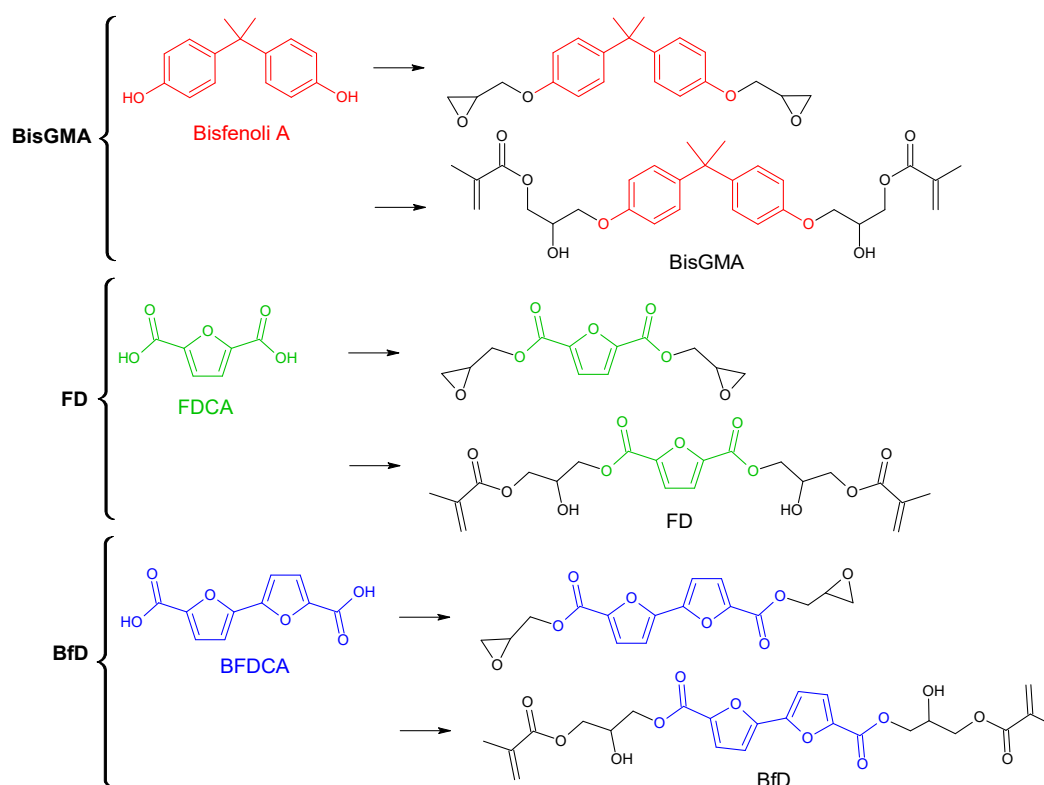
Tutkimusten perusteella PEF-muovilla on merkittävästi korkeampi varastomoduuli ja lasisiirtymälämpötila verrattuna PET-muoviin. PEF alkaa hajota hieman matalammassa lämpötilassa kuin PET, mutta sen hapen permeabiliteetti on noin kymmenen kertaa matalampi.<sup>33</sup>

Furfuraalia voidaan jalostaa lukuisista biomassalähteistä, kuten sahanpurusta, vehnästä ja sokeriruo'osta.<sup>34</sup> Furfuraali voidaan hydrata furfuryylialkoholiksi (FA), joka on potentiaalinen esiaste erilaisille furaanipohjaisille hartseille, kuten bifuraanidimetakrylaatille (BfD), jossa on HMF-pohjaisesta furaanidimetakrylaatista (FD) poiketen kaksi furaanirengasta molekyylin keskustassa.<sup>29</sup> Furaanirenkaiden välisessä hiili-hiili-sidosten muodostamisessa voidaan hyödyntää palladiumkatalysoitua suorakytkentäreaktiota. Esimerkkireaktio palladiumkatalysoidusta suorakytkennästä on esitetty kuvassa 11.<sup>35</sup>



**Kuva 11:** Palladiumkatalysoitu suorakytkentäreaktio

HMF-pohjainen FD ja furfuraalipohjainen BfD ovat potentiaalisia vaihtoehtoja bisfenoli A-pohjaiselle BisGMA-hartsille, jota on perinteisesti käytetty hammaslääketieteellisissä sovellutuksissa.<sup>29</sup> Bisfenoli A valmistetaan fossiilisista raaka-aineista ja sille altistuminen on yhdistetty muun muassa kroonisiin munuais- ja hengitystiesairauksiin, sekä kohonneeseen syöpäriskiin.<sup>36</sup> Tämän takia on tärkeää kehittää biomassapohjaisia ja vähemmän myrkyllisiä vaihtoehtoja bisfenoli A:lle ja tämän johdannaisille. Kuvassa 12 on esitetty FD-, BfD-, sekä BisGMA-hartsin rakenteet ja synteysin päävaiheet.<sup>29</sup>



**Kuva 12:** BisGMA-, FD- ja BfD-hartsien synteesien päävaiheet ja rakenteet

Heiskanen tutkimusryhmineen valmisti HMF-pohjaisia FD-hartseja, sekä fururaalipohjaisia BfD-hartseja. Näiden ominaisuuksia tutkittiin ja vertailupohjana käytettiin fossiilista BisGMA-hartsia. Mekaaniset ja termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 13.<sup>29</sup>  $T_{d5}$  ja  $T_{d50}$  ovat lämpötiloja, missä tapahtuu 5 ja 50 % näytteen massahäviöstä.

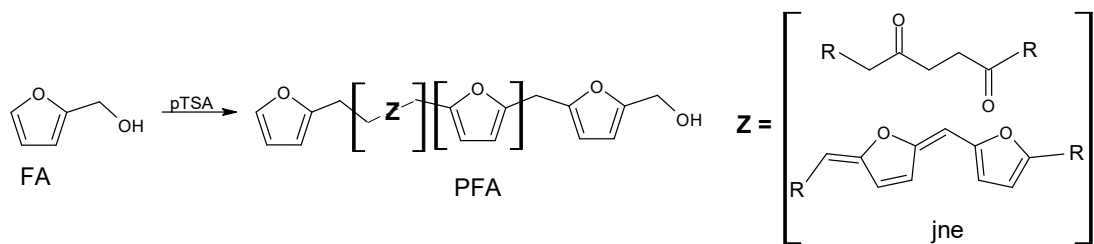
**Taulukko 13:** FD-, BfD- ja BisGMA-hartsien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Hartsi	Varastomoduuli (GPa)	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d50}$ (°C)
BisGMA	3,07	199	372	436
FD	3,91 (+27 %)	179	327	415
BfD	3,88 (+26 %)	178	289	421

Tuloksista nähdään, että furaanipohjaisilla hartseilla oli korkeammat varastomoduulin arvot, mutta matalammat termiset ominaisuudet verrattuna BisGMA-hartsiin. Tulosten perusteella furaanipohjaiset dimetakrylaattihartsit ovat potentiaalinen biomassapohjainen vaihtoehto fossiilisille bisfenoli A-pohjaisille dimetakrylaattihartseille.<sup>29</sup>

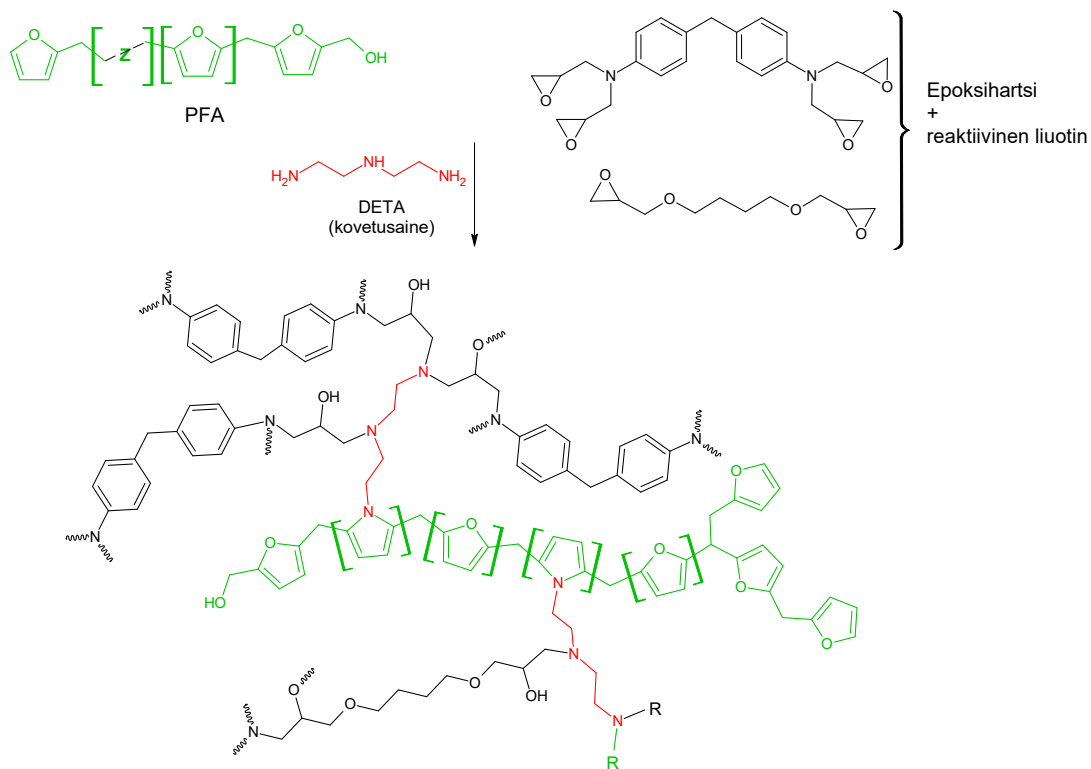


Polyfurfuraalialkoholia (PFA) voidaan valmistaa furfuryylialkoholista (FA) laimean happokatalyytin läsnä ollessa.<sup>34</sup> Kuvassa 13 on esitetty PFA:n synteesi ja rakenne.<sup>34</sup>



**Kuva 13:** PFA:n synteesi

PFA:n termiset ominaisuudet tekevät siitä mielenkiintoa herättävän tutkimuskohteen ja sitä pidetään potentiaalisena lisäainemateriaalina, jolla voitaisiin vähentää fossiilisten polymeerien käyttöä.<sup>37</sup> Hanifpour tutkimusryhmineen valmisti kertamuoviseoksen fossiilisesta epoksimyymeeristä ja PFA:sta. Kertamuovien valmistusprosessiin kuuluu hartsin kovetus, mikä tehdään usein portaittaisella lämpötilan nostolla. Esimerkiksi Hanifpourin tutkimuksessa hartsiseosta lämmitettiin 25 °C:ssa 48 tuntia, minkä jälkeen lämpötila nostettiin kahdeksi tunniksi 48 °C:seen.<sup>37</sup> Kovetuksessa käytetään myös tarvittaessa kovetusainetta, joka edistää ristsiltojen muodostumista polymeeriketjujen välille. Kuvassa 14 on esitetty PFA:n ja epoksimyymeerin välisten ristsiltojen muodostuminen.<sup>37</sup>



**Kuva 14:** PFA:n ja epoksimyymeerin välisten ristsiltojen muodostus

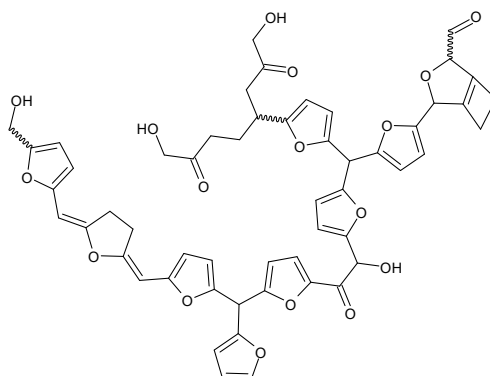
Hanifpourin tutkimuksessa valmistettujen PFA/epoksi-kertamuovien mekaaniset ja termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 14.<sup>37</sup>

**Taulukko 14:** PFA/epoksi-kertamuovien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Kertamuovi	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Varastomoduuli (GPa)	$T_g$ (°C)
Epoksi 100 m%	2,69	73	2,38	94
Epoksi 95 m% /PFA 5 m%	3,04 (+13 %)	62 (−15 %)	2,32 (−3 %)	103
Epoksi 90 m% /PFA 10 m%	2,92 (+9 %)	56 (−23 %)	1,95 (−18 %)	103
Epoksi 85 m% /PFA 15 m%	2,98 (+11 %)	65 (−11 %)	2,32 (−3 %)	99
Epoksi 75 m% /PFA 25 m%	2,82 (+5 %)	60 (−18 %)	2,05 (−14 %)	97

Tutkimustulosten perusteella PFA:n lisäys epoksihartsiin nosti tämän vetojäykkyyttä ja laski vetolujuutta. Muutos vetojäykkyydessä johtuu todennäköisesti tiheämmästä ristikuituksesta, sekä PFA:n aromaattisista renkaista.<sup>37</sup> Varastomoduuli laski ja lasisiirtymälämpötilassa havaittiin nousu PFA:n lisäyksen jälkeen. Laskeva varastomoduuli johti rakenteen haurastumiseen sekä matalampaan viskositeettiin.<sup>37</sup>

Humiinit ovat biojalostamojen sivuvirtana syntyviä polyaromaattisia yhdisteitä. Näitä syntyy sokereiden hapetusprosesseissa ja ne koostuvat pääosin hiilestä (50–66 massa-%) ja hapesta (29–46 massa-%).<sup>38</sup> Humiinien rakenteet riippuvat käytetyistä raaka-aineista ja prosessien parametreista.<sup>38</sup> Esimerkki humiineissa esiintyvistä polyfuraanirakenteista on esitetty kuvassa 15.<sup>39</sup>



**Kuva 15:** Esimerkki humiinin rakenteesta

Mija tutkimusryhmineen valmisti humiinipohjaisia hartseja. Hartsit koostuivat humiineista (Hu) ja epoksidoitusta pellavaöljystä (epoxidized linseed oil, ELO). Kovetusaineena käytettiin teollisuudessa usein käytettyä capcure 3-800 epoksikovetinta.<sup>39</sup> Hartseihin lisättiin vaihtelevia pitoisuuksia humiineja ja tutkittiin näiden vaikutusta hartsien kovuuteen ja termisiin ominaisuuksiin. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 15.<sup>39</sup>

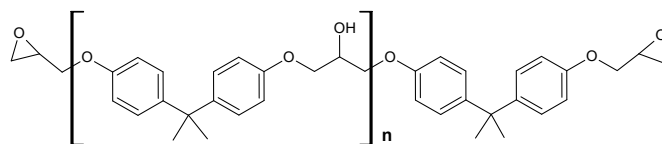
**Taulukko 15:** Humiinipohjaisten hartsien ominaisuudet

Hartsi	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	Kovuus (Shore)
Hu (30 m-%)/ELO/capcure	-3	~300	64A
Hu (40 m-%)/ELO/capcure	11	~300	74A
Hu (50 m-%)/ELO/capcure	17	~300	40D
Hu (60 m-%)/ELO/capcure	30	~250	49D

Tutkimusten perusteella valmistetuilla hartseilla oli suhteellisen matalat lasisiirtymälämpötilat ja hartsien lämmönkesto laski humiinipitoisuuden noustessa.<sup>39</sup> Hartsien kovuutta mitattiin Shore skaalalla, jossa Shore A materiaalit ovat elastisempia ja pehmeämpiä kuin Shore D materiaalit, jotka ovat kovempia ja jäykempiä. Hartsien kovuus siis nousi humiinipitoisuuden noustessa.<sup>39</sup>

### 3.2.2. Epoksihartsit

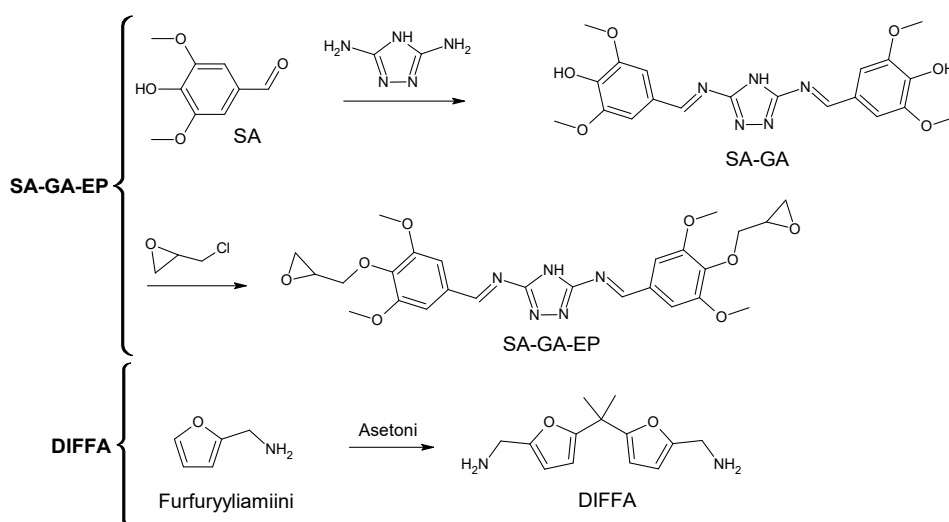
Epoksihartsit ovat tyypillisesti termisesti ja kemiallisesti kestäviä ja niillä on hyvät adheesio-ominaisuudet. Tämän lisäksi epoksihartseissa tapahtuu hyvin vähän kutistumista kovetusprosessin yhteydessä.<sup>40</sup> Edellä mainittujen ominaisuuksien johdosta epoksihartseja käytetään paljon liima- ja komposiittiteollisuudessa, sekä eriste- ja pinnoitusmateriaaleissa.<sup>40</sup> Rakenteeltaan epoksihartsit ovat pääasiassa kertamuoveja, joiden 3D-verkosto koostuu tiheästi ristisilloittuneista polymeeriketjuista.<sup>41</sup> Nykyisin suurin osa käytetyistä epoksihartseista ovat bisfenoli A-pohjaisia diglysidyylietterihartseja (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA). Bisfenoli A:n aiheuttamat terveys- ja ympäristöhaitat ovat kiihdyttäneet vähemmän myrkyllisten biomassapohjaisten epoksihartsien kehitystä. Esimerkiksi joissain maissa on osittain kielletty bisfenoli A-pohjaisten hartsien käyttö elintarvikepakkauksissa.<sup>40</sup> Kuvassa 16 on esitetty DGEBA-hartsin rakenne.<sup>41</sup>



**Kuva 16:** DGEBA-hartsin rakenne

DGEBA:lle on kehitetty biopohjaisia vastineita lukuisista yhdisteistä, kuten eugenolista, ligniinistä, tanniineista, vanilliinista ja kardanolista.<sup>40</sup> Helposti syttyvyys on epoksihartseille tyypillinen ongelma, mutta tähän voidaan vaikuttaa käyttämällä synteesien lähtöaineina yhdisteitä, joilla on palonestävät ominaisuudet. Esimerkiksi vanilliinipohjaisilla hartseilla on tutkimusten perusteella heikompi syttyvyys kuin DGEBA-hartseilla.<sup>40</sup>

Epoksihartsien kovetusaineina on käytetty suurimmaksi osaksi fossiilipohjaisia yhdisteitä. Biomassan käytön maksimoimiseksi epoksihartsien valmistuksessa, tulisi myös kovetusaineen olla biomassapohjainen.<sup>40</sup> Eräs tällainen kovetusaine on furfuryyliamiinista valmistettu DIFFA. Tämän käyttöä on tutkittu syringaldehydistä (SA) valmistetun SA-GA-EP monomeerin kanssa. Syringaldehydi on vanilliinia muistuttava fenolinen aldehydi, jota voidaan eristää muun muassa hedelmistä ja pähkinöistä.<sup>40</sup> Kuvassa 17 on esitetty DIFFA:n ja SA-GA-EP:n synteesien päävaiheet.<sup>40</sup>



**Kuva 17:** SA-GA-EP:n ja DIFFA:n synteesien päävaiheet

Nabipour tutkimusryhmineen valmisti SA-GA-EP/DIFFA-hartseja ja vertaili näiden ominaisuuksia DGEBA-hartsien kanssa, missä kovetusaineena käytettiin fossiilista

4,4'-diaminodifenyyylimetaania (DDM). Mekaaniset ja termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 16.<sup>40</sup>

**Taulukko 16:** SA-GA-EP/DIFFA- ja DGEBA/DDM-hartsien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Hartsi	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	$T_g$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)
DGEBA /DDM	2,50	52	4,8	143	389
SA-GA- EP/DIFFA	2,60 (+4 %)	57 (+ 10 %)	5,8	204	300

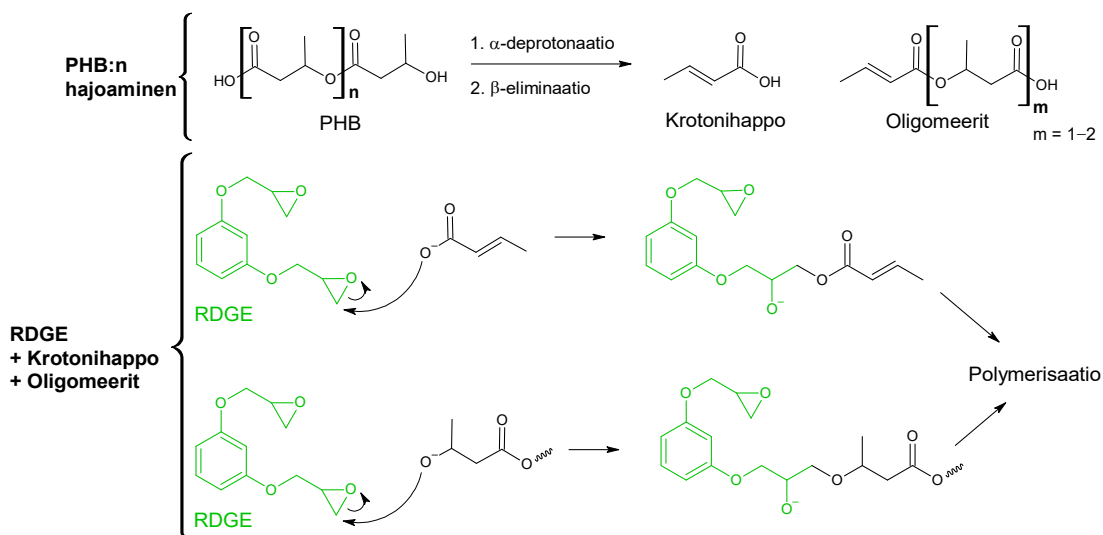
Tutkimusten perusteella SA-GA-EP-hartsilla oli hyvät mekaaniset ominaisuudet ja DGEBA-hartsia korkeampi lasisiirtymälämpötila.<sup>40</sup> SA-GA-EP:n matalampi lämmönkesto selittyy tämän rakenteen imiinyhmillä (C=N), jotka hajoavat lämmitettäessä ammoniakiksi ja typpikaasuksi.<sup>40</sup> Imiineistä eli Schiffin emäksistä on kuitenkin hyötyä hartsimateriaaleissa, sillä niillä on havaittu olevan antimikrobinen vaikutus. Schiffin emäksen antimikrobiset ominaisuudet perustuvat tämän kykyyn kulkeutua helposti bakteerisolun sisälle, jossa se vahingoittaa DNA:ta.<sup>40</sup>

Pääasiassa kertamuoveihin kuuluvien epoksihartsien tyypillinen ongelma on hauraus, mikä johtuu näiden tiheästi ristosilloittuneesta rakenteesta. Tämän seurauksena epoksihartsien soveltuvuus kärsii lujuutta ja iskunkestävyyttä vaativissa sovellutuksissa.<sup>41</sup> Ristisiltojen tiheyden ( $\nu_e$ ) määrittämisessä voidaan käyttää esimerkiksi yhtälöä 2.<sup>40</sup>

$$\nu_e = E'/3RT \quad (2)$$

jossa  $E'$  on varastomoduuli lämpötilassa  $T_g + 30$  °C,  $R$  on yleinen kaasuvakio ja  $T$  lämpötila. Hauraus ongelmaan on pyritty vaikuttamaan muun muassa sekoittamalla polymeerirakenteeseen kestumuoviyksiköitä. Kestumuoveilla on tyypillisesti korkea sulamispiste, mikä vaikuttaa näiden työstettävyyteen. Kesto- ja kertamuoviyksiköitä yhteen liittämällä voidaan potentiaalisesti vaikuttaa sekä epoksihartsin haurauteen että kestumuovin sulamispisteeseen.<sup>41</sup> Eräs tutkittu polymeeriseos on resorsinolidiglysidyylietterin (RDGE) ja polyhydroksibutyratin (PHB) muodostama rakenne. RDGE on puupohjainen epoksiyhdiste, jolla on havaittu olevan erinomaiset ominaisuudet ristisiltojen muodostamiseen. PHB on biomassapohjainen polymeeri, jota voidaan valmistaa bakteerien

hapetusprosessien kautta. Ennen RDGE:n ja PHB:n välistä polymerisaatioreaktiota, PHB hajotetaan krotonihapoksi ja oligomeereiksi.<sup>41</sup> Kuvassa 18 on esitetty PHB:n hajoaminen, sekä RDGE molekyyliden ja deprotonoitujen PHB:n hajoamistuotteiden välinen reaktiomekanismi.<sup>41</sup>



**Kuva 18:** PHB:n hajoaminen ja RDGE/PHB-polymeerien muodostuminen

Mija tutkimusryhmineen valmisti RDGE-epoksihartseja vaihtelevilla PHB-pitoisuuksilla. Valmistettujen hartsiain termisiä ja mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin, sekä selvitettiin PHB:n vaikutus ristisilloituksen tiheyteen. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 17.<sup>41</sup>

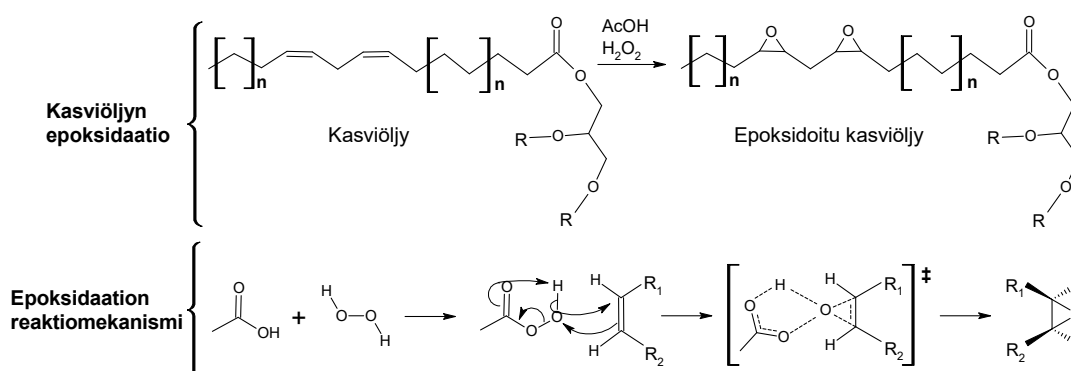
**Taulukko 17:** RDGE/PHB-hartsien ominaisuudet

Hartsi	Kovuus (Shore)	Ristisillojen tiheys (mmol/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d5</sub> (°C)
RDGE	90D	12,5	108	360
RDGE/PHB (10 m%)	87D	5,5	85	330
RDGE/PHB (15 m%)	85D	3,5	69	320
RDGE/PHB (20 m%)	81D	1,9	47	310

PHB:n lisäys vaikutti odotetusti hartsin mekaanisiin ja termisiin ominaisuuksiin. Lasisiirtymälämpötila ja lämmönkesto laskivat PHB-pitoisuuden noustessa ja hartista tuli pehmeämpi.<sup>41</sup> Taulukossa esitetyjen arvojen lisäksi hartsiain varastomodulissa havaittiin jopa 31,3 % nousu, PHB-pitoisuuden noustessa.

Tutkimustulokset vahvistivat, että epoksihartsissa alifaattiset PHB ketjut laskivat ristisilloituksen tiheyttä ja näin vaikuttivat hartsien mekaanisiin ominaisuuksiin.<sup>41</sup>

Epoksihartseja valmistetaan lukuisista biomassalähteistä, joista yksi merkittävimmistä on kasviöljyt.<sup>42</sup> Kasviöljyt ovat glyserolin ja rasvahappojen muodostamia estereitä, joita käytetään muun muassa elintarvikkeissa, pinnoitteissa ja biodieselin valmistuksessa.<sup>43</sup> Taloudellisesti merkittävimmät kasviöljyt valmistetaan soijapavuista, rapsista, öljypalmun hedelmistä ja auringonkukista.<sup>43</sup> Kasviöljyt ovat suhteellisen edullisia, monipuolisia ja turvallisia raaka-aineita, joiden triglyseridiryhmiä voidaan muokata helposti vastaamaan eri käyttökohteiden vaatimuksia.<sup>42</sup> Rasvahappojen sisältämät kaksoissidokset voidaan puolestaan muuntaa epoksiryhmiksi, jotka muodostavat ristisilloja kovetusaineiden tai toisten epoksien kanssa muodostaen epoksihartseille tyypillisen tiheästi ristisilloittuneen 3D-rakenteen.<sup>43</sup> Noin 80 % tuotetusta kasviöljystä käytetään elintarvikkeisiin ja ruoanlaittoon.<sup>43</sup> Tästä syntyvä jäteöljy (waste vegetable oil, WVO) on eräs kiinnostusta herättävä raaka-aine epoksihartsien valmistuksessa. Kuvassa 19 on esitetty kasviöljyn epoksidaatio,<sup>42</sup> sekä reaktiomekanismi.<sup>44</sup>



**Kuva 19:** Kasviöljyn epoksidaatio ja reaktiomekanismi

Kasviöljypohjaisten epoksihartsien käyttöä on tutkittu muun muassa komposiittimateriaalien matriisina,<sup>42</sup> sekä epoksihartsiseoksissa, missä kasviöljypohjaisilla epoksiyhdisteillä korvataan osa fossiilipohjaisista epoksiyhdisteistä.<sup>43</sup> Fernandes tutkimusryhmineen valmisti komposiitteja, joissa WVO- ja puhdas kasviöljyhartsit lujitettiin pellavakuiduilla (flax fiber, FF) ja joiden kovetusaineena käytettiin metyyliheksahydroftaalianhydridiä (MHHPA). Valmistettujen komposiittien ominaisuuksia vertailtiin DGEBA/FF-komposiittien kanssa. Taulukossa 18 on esitetty komposiittien mekaaniset ja termiset

ominaisuudet. Komposiittien yhteydessä on myös ilmoitettu epoksin ja kovetusaineen pitoisuussuhde.<sup>42</sup>

**Taulukko 18:** WVO/FF-komposiittien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Komposiitti	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Iskulujuus (kJ/m <sup>2</sup> )	Murtovenymä (%)	T <sub>g</sub>	T <sub>d</sub>
DGEBA/FF	4,60	43	34	3,6	47	347
WVO/MHHPA (1,0:1,0) /FF	0,47 (−90 %)	14 (−67 %)	127 (+274 %)	14,3	7	331
Kasviöljy/MHHPA (1,0:1,0) /FF	0,48 (−90 %)	20 (−53 %)	54 (+59 %)	12,2	15	339
WVO/MHHPA (1,0:1,4) /FF	0,60 (−87 %)	23 (−47 %)	104 (+206 %)	7,0	18	334
Kasviöljy/MHHPA (1,0:1,4) /FF	0,65 (−86 %)	30 (−30 %)	54 (+59 %)	6,3	44	337

Tutkimusten perusteella WVO-komposiittien vetojäykkyys ja -lujuus olivat merkittävästi heikommat kuin DGEBA-komposiiteilla. Iskulujuus ja murtovenymä sen sijaan olivat korkeammat kaikilla WVO-komposiiteilla. Rasvahappoketjun hydrofobisuus aiheuttaa mekaanisia ongelmia, kun WVO-hartseja käytetään hydrofiillisten lujitteiden, kuten FF-kuitujen kanssa. Toisaalta alifaattiset rasvahappoketjut vaikuttavat epoksihartsien jäykkyyteen ja siten kasviöljypohjaiset hartsit eivät ole yhtä hauraita kuin epoksihartsit tyypillisesti ovat.<sup>42</sup> WVO-komposiittien lämmönkesto oli hieman matalampi kuin DGEBA-komposiittien, mutta lasisiirtymä oli selvästi matalampi. Lasisiirtymänlämpötilaan voitiin vaikuttaa nostamalla kovetusaineen pitoisuutta.<sup>42</sup>

Toinen potentiaalinen rasvahapolähde hartsien valmistuksessa on levät.<sup>45</sup> Erityisesti mikroleviin kuuluva klorella (*Chlorella*) on herättänyt mielenkiintoa biopolttoaineiden ja -materiaalien tuotannossa sen korkean lipidipitoisuuden johdosta. Tämän lisäksi klorellan fotosynteesi on tehokasta ja sitä on helppo kasvattaa.<sup>45</sup> Levästä valmistetuille rasvahappojen metyyliestereille on mahdollista tehdä samankaltainen epoksidaatio kuin kasviöljyille, minkä jälkeen näitä voidaan



hyödyntää epoksihartsien valmistuksessa. Hidalgo tutkimusryhmineen valmisti epoksidoituja tyydyttämättömiä rasvahappojen metyyliestereitä (EUFAME) klorella-levästä ja tutki, voitaisiinko näitä sekoittaa DGEBA-hartsiin. Kovetusaineena käytettiin tetraetyleenipentamiinia (TEPA). Mekaaniset ja termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 19.<sup>45</sup>

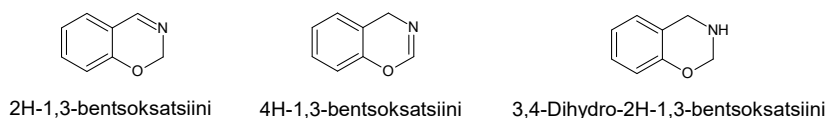
**Taulukko 19:** DGEBA/EUFAME-hartsin mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Hartsi	Varastomoduuli (MPa)	Ristisiltojen tiheys (mmol/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d10</sub> (°C)
DGEBA	17,47	1,8	83	320	314
DGEBA (90 m%) /EUFAME (10 m%)	15,55 (−11 %)	1,1	53	201	306

DGEBA/EUFAME-hartsiseoksella oli tutkimusten perusteella matalampi lämmönkesto kuin pelkällä DGEBA-hartsilla. Pelkän EUFAME-hartsin ominaisuuksia ei ole ilmoitettu, joten syy heikentyneeseen lämmönkestoon voi olla ristisiltojen tiheyden lasku ja/tai EUFAME:n heikommat termiset ominaisuudet.<sup>45</sup> Ristisiltojen tiheys vaikutti myös varastomoduulin arvoon, joka laski EUFAME:n lisäyksen seurauksena.<sup>45</sup> Tutkimusten perusteella EUFAME on potentiaalinen lisäaine fossiilipohjaisiin epoksihartseihin, jolla voidaan parantaa näiden sitkeyttä ja nostaa biomassapitoisuutta.<sup>45</sup>

### 3.2.3. Bentsoksatsiinipohjaiset hartsit

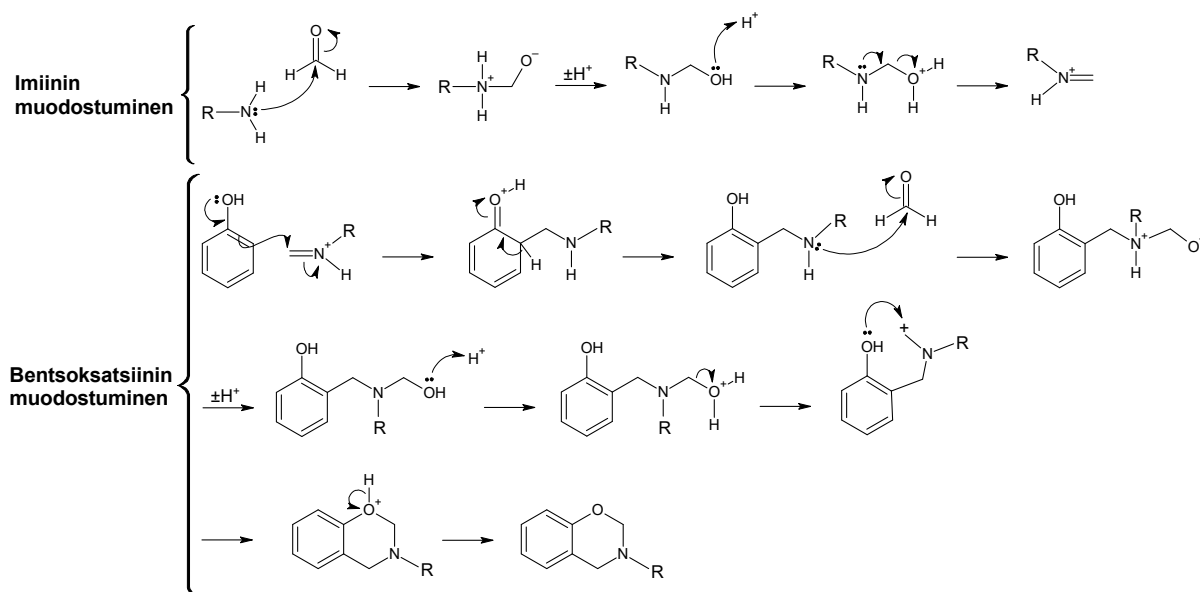
Bentsoksatsiinit ovat yhdisteitä, jotka sisältävät bentseenin ja oksatsiinin muodostamia fuusioituneita rengasrakenteita. Kuvassa 20 on esitetty kolmen bentsoksatsiiniyhdisteen rakenteet.<sup>46</sup>



**Kuva 20:** Bentsoksatsiiniyhdisteiden esimerkkirakenteita

Bentsoksatsiineja voidaan valmistaa Mannichin kondensaatiolla ja sykloadditiolla. Mannichin kondensaatio on fenolin, primäärisen amiinin ja formaldehydin välinen reaktio, joka on mahdollista tehdä sekä orgaanisen liuottimen kanssa että ilman liuotinta.<sup>46</sup> Mannichin kondensaation välituotteet ovat lyhytikäisiä, joten tarkan

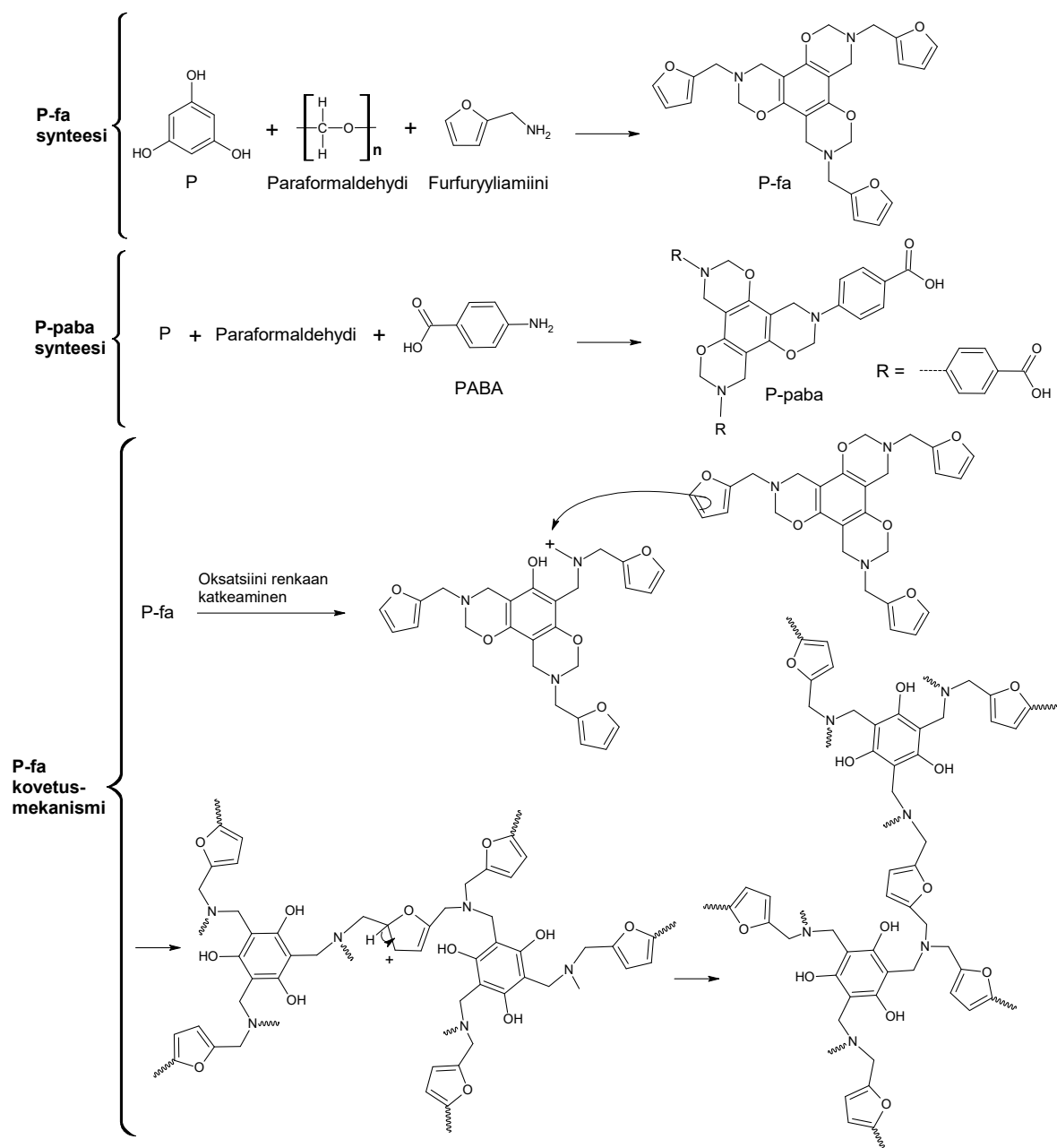
reaktiomekanismin määrittäminen on haastavaa. Kuvassa 21 on esitetty ehdotettu reaktiomekanismi Mannichin kondensaatiolle.<sup>47</sup>



**Kuva 21:** Mannichin kondensaation reaktiomekanismi

Fenolirenkaan ja amiinin substituentteja muokkaamalla voidaan valmistaa monipuolisia bentsoksatsiiniyhdisteitä. Muokattavuuden lisäksi bentsoksatsiineilla on tyypillisesti matala veden absorptio, korkea lasisiirtymälämpötila ja hyvät mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet.<sup>48</sup> Tämän lisäksi bentsoksatsiinit kutistuvat vain hyvin vähän polymerisaation yhteydessä, eikä kovetusainetta välttämättä tarvita ristisiltojen muodostukseen.<sup>48</sup>

Biomassa sisältää amiini- ja fenolilähteitä, joita voidaan hyödyntää bentsoksatsiinien valmistuksessa ja formaldehydiä voidaan valmistaa biometanolista katalyyttisellä hapetuksella. Täysin biomassapohjaisia bentsoksatsiineja, kuten P-fa ja P-paba on siis mahdollista valmistaa.<sup>48</sup> Molemmissa edellä mainituista yhdisteistä käytetään fenolilähteenä floriglusiinia (phloroglucinol, P), jota voidaan eristää vihreistä kasveista. P-fa:n valmistuksessa käytetään amiinilähteenä furfuryyliamiinia ja P-paba:n valmistuksessa käytetään *para*-aminobentsoehappoa (PABA), jota voidaan valmistaa muun muassa viljassa esiintyvistä foolihaposta.<sup>48</sup> Kuvassa 22 on esitetty P-fa:n ja P-paba:n synteesit, sekä P-fa:n kovetusmekanismi. P-paba:n kovetusmekanismi on hyvin samankaltainen P-fa:n kovetusmekanismin kanssa.<sup>48</sup>



**Kuva 22:** P-fa:n ja P-paba:n synteetit, sekä P-fa:n kovetusmekanismi

Kuvasta 22 nähdään, että P-fa:n ja P-paba:n polymerisaatio perustuu oksatsiinirenkaan C–O-sidoksen katkeamiseen, josta seuraa imiinin ja toisen monomeerin välinen elektrofiilinen aromaattinen substituutio.<sup>48</sup> Zhan tutkimusryhmineen valmisti P-fa- ja P-paba-hartseja, sekä tutki näiden termisiä ominaisuuksia ja kovetusprosessiin vaadittua lämpötilaa. Kovetusprosessin lämpötila on tärkeä tekijä komposiittien valmistuksessa, sillä monet biomassapohjaiset kuitulujitteet eivät kestä bentsoksatsiinihartseille tyypillisiä

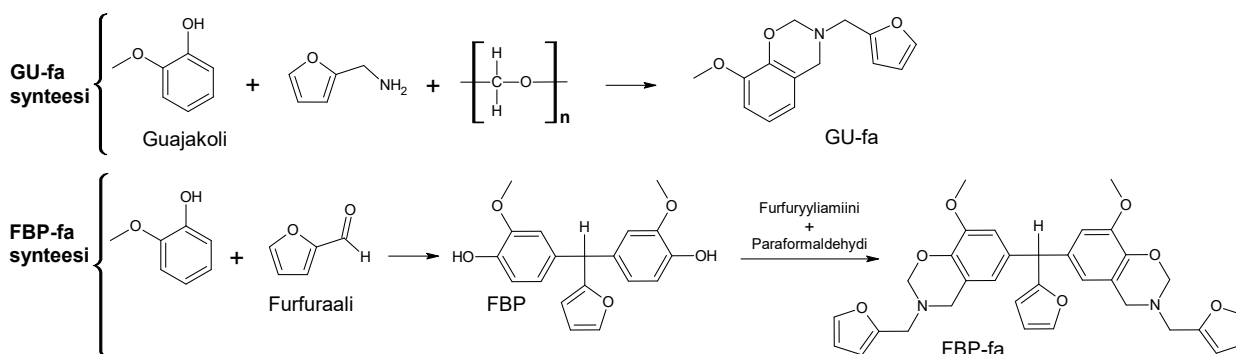
korkeita kovetuslämpötiloja.<sup>48</sup> Taulukossa 20 on esitetty P-fa:n ja P-paba:n termiset ominaisuudet. Tuloksia vertailtiin fossiilisen bentsoksatsiinihartsin (BA-a) kanssa.<sup>48</sup>

**Taulukko 20:** P-fa:n ja P-paba:n termiset ominaisuudet

Hartsi	$T_{\text{kovetus}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{d5}} (^{\circ}\text{C})$
BA-a	234	350
P-fa	203	298
P-paba	161	229

P-fa:n furaanirenkaan reaktiivisuuden ja P-paba:n karboksyyli ryhmän muodostamien vetysidosten johdosta molemmilla biopohjaisilla hartseilla oli matalampi maksimikovetuslämpötila kuin fossiilisella BA-a-hartsilla.<sup>48</sup> Toisaalta valmistetuilla hartseilla oli matalampi lämmönkesto Ba-a-hartsin verrattuna, mikä todennäköisesti johtuu P-fa- ja P-paba-hartsien sisältämistä heksasubstituoiduista bentseenirenkaista. Näihin ei voi suoraan muodostua ristosiltoja, millä on vaikutus hartsien ristosiltojen tiheyteen.<sup>48</sup>

Furaaniryhmien vaikutusta bentsoksatsiinien termisiin ominaisuuksiin on myös tutkittu guajakolipohjaisissa yhdisteissä.<sup>49</sup> Esimerkiksi guajakolista ja furfuryyliamiinista valmistettu GU-fa on herättänyt mielenkiintoa. GU-fa:n kaltaiset monofunktionaaliset matalamoolimassaiset bentsoksatsiiniyhdisteet kärsivät kuitenkin heikoista termisistä ominaisuuksista. Tähän ongelmaan on pyritty vaikuttamaan muun muassa trifuraanirakenteella, josta esimerkkinä FBP-fa.<sup>49</sup> Kuvassa 23 on esitetty GU-fa:n ja FBP-fa:n rakenteet ja synteesit.<sup>49</sup>



**Kuva 23:** GU-fa:n ja FBP-fa:n synteesit ja rakenteet

Yang tutkimusryhmineen valmisti trifunktionaalisia FBP-fa-hartseja ja vertaili näiden termisiä ominaisuuksia monofunktionaalisien GU-fa-hartsien kanssa. Termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 21.<sup>49</sup>

**Taulukko 21:** FBP-fa:n ja GU-fa:n termiset ominaisuudet

Hartsi	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$
GU-fa	148	320	348
FBP-fa	287	340	375

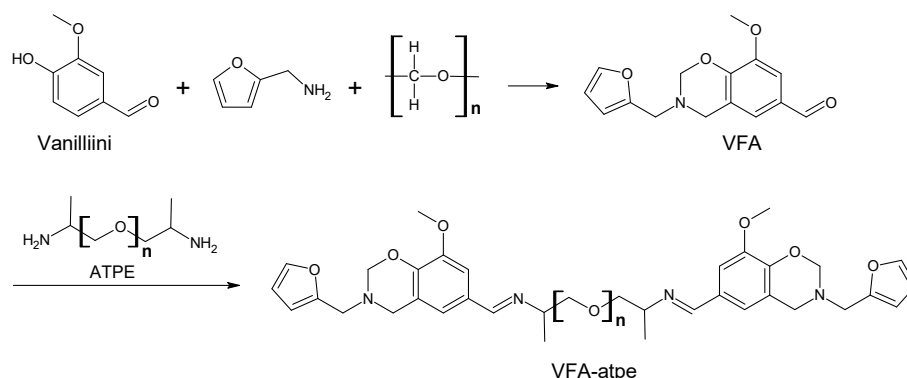
Tutkimusten perusteella FBP-fa-hartsilla oli sekä korkeampi lasisiirtymälämpötila, että parempi lämmönkesto kuin GU-fa-hartsilla. FBP-fa:n kaksi bentsoksatsiiniiryhmää ja kolme furaanirengasta mahdollistavat tiheämmän ristosilloituksen GU-fa-hartsiin nähden, mikä osittain selittää erot näiden kahden termisten ominaisuuksien välillä.<sup>49</sup>

Bentsoksatsiinihartsiin käyttöä on tutkittu muistipolymeerisovellutuksissa. Muistipolymeerit ovat materiaaleja, joiden muotoa voidaan muuttaa ja alkuperäinen muoto palauttaa muun muassa lämmön tai sähkövirran vaikutuksesta.<sup>50</sup> Muodon palautustehokkuus ( $R$ ) voidaan laskea yhtälön 3 avulla.

$$R = (\theta_0 - \theta_t) / \theta_0 \times 100 \% \quad (3)$$

jossa  $\theta_0$  on taivutuskulma ja  $\theta_t$  on kulma, johon materiaali on palannut ajassa  $t$ .<sup>50</sup> Muistipolymeereissä käytetyt hartsit kärsivät tyypillisesti matalasta lasisiirtymälämpötilasta, mikä rajoittaa näiden käyttöä tietyissä sovellutuksissa. Bentsoksatsiinihartseilla on tyypillisesti korkea lasisiirtymälämpötila, mikä tekee näistä potentiaalisen materiaalivehtoehdon kyseisiin sovellutuksiin.<sup>50</sup> Muistipolymeerisovellutuksiin sopivat biomassapohjaiset bentsoksatsiinihartsit ovat pääasiassa olleet liian hauraita sellaisenaan käytettäväksi, joten näitä on sekoitettu muihin hartseihin. Nämä hartsit ovat kuitenkin suurimmaksi osaksi fossiilisista materiaaleista ja ne usein laskevat seoksen lasisiirtymälämpötilaa. On siis tärkeää kehittää täysin biomassapohjaisia bentsoksatsiinihartseja, joiden mekaaniset ominaisuudet soveltuvat muistipolymeerisovellutuksiin.<sup>50</sup> Tällaisia hartseja ovat esimerkiksi vanilliinista, furfuryyliamiinista ja amiiniterminoidusta polyeetteristä (amine-terminated polyether, ATPE) valmistettu VFA-atpe. Tämä on täysin

biomassapohjainen yhdiste, joka voidaan valmistaa ilman liuottimia.<sup>50</sup> Kuvassa 24 on esitetty VFA-atpe:n synteesi ja rakenne.<sup>50</sup>



**Kuva 24:** VFA-atpe:n synteesi ja rakenne

Muistiominaisuudet vaativat polymeeriltä reversiibelisti muotoa muuttavaa rakennetta lasisiirtymälämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa, sekä stabiiliutta korkeissa lämpötiloissa, jotta alkuperäinen muoto voidaan palauttaa ilman, että molekyylirakenne hajoaa.<sup>50</sup> VFA-atpe:n tapauksessa vahvat ristosillat pitää polymeerirakenteen ehjänä korkeissa lämpötiloissa ja imiiniyhmät mahdollistavat polymeeriketjujen liikkumisen lasisiirtymälämpötilaa korkeammissa lämpötiloissa.<sup>50</sup> Sha tutkimusryhmineen valmisti VFA-atpe hartseja ja tutki näiden mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 22.<sup>50</sup>

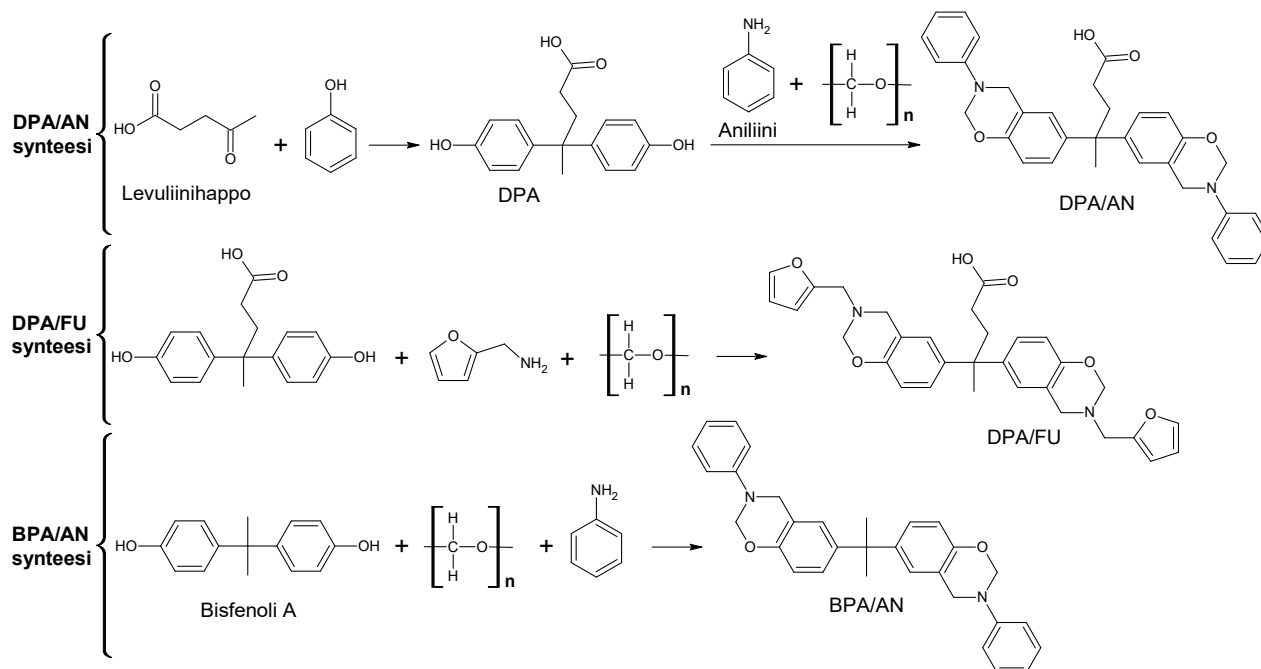
**Taulukko 22:** VFA-atpe-hartsin mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Hartsi	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Varastomoduuli (GPa)	$T_g$ (°C)
VFA-atpe	2,46	90	6,1	4,20	280

Tulosten perusteella VFA-atpe-hartsilla on suhteellisen hyvät mekaaniset ominaisuudet biomassapohjaiseksi bentsoksatsiinihartsiksi ja korkea lasisiirtymälämpötila. Hartsin muistiominaisuuskokeissa havaittiin, että VFA-atpe:n palautustehokkuus oli 98 % ajassa 40 sekuntia.<sup>50</sup>

Bentsoksatsiinihartsien hyvät sähköiset ominaisuudet ja matala veden absorptio tekevät näistä potentiaalisia piirilevy materiaaleja.<sup>51</sup> Erityisesti 5G-sovellutuksissa on tärkeää käyttää sähköä eristäviä materiaaleja, joilla on matala suhteellinen permittiivisyys ( $\kappa < 3$ ) korkeillakin taajuuksilla (3–30 GHz).<sup>51</sup> Biomassapohjaisia bentsoksatsiinihartsseja on pyritty kehittämään fossiilipohjaisten hartsienvirrallalle

piirilevymateriaaleissa. Esimerkiksi DPA/AN- ja DPA/FU-hartsit on kehitetty potentiaalisiksi bisfenoli A-pohjaisen BPA/AN-hartsin korvaajaksi. Kuvassa 25 on esitetty DPA/AN-, DPA/FU- ja BPA/AN-hartsien synteetit ja rakenteet.<sup>51</sup>



**Kuva 25:** DPA/AN-, DPA/FU- ja BPA/AN-hartsien synteetit

Synteeseissä käytettyä levuliinihappoa voidaan jalostaa selluloosarikkaasta biomassasta,<sup>51</sup> mutta aniliinia valmistetaan pääasiassa fossiilisista lähteistä. Lähiaikoina on kuitenkin kehitetty menetelmiä aniliinintuotantoon sokereja fermentoimalla.<sup>52</sup> Feng tutkimusryhmineen valmisti DPA/AN- ja DPA/FU-hartseja ja vertaili näiden ominaisuuksia BPA/AN-hartsin kanssa. Taulukossa 23 on esitetty hartsien mekaaniset, termiset ja dielektriset ominaisuudet.  $\kappa$ -arvot on mitattu kovetuslämpötilassa 220 °C.<sup>51</sup>

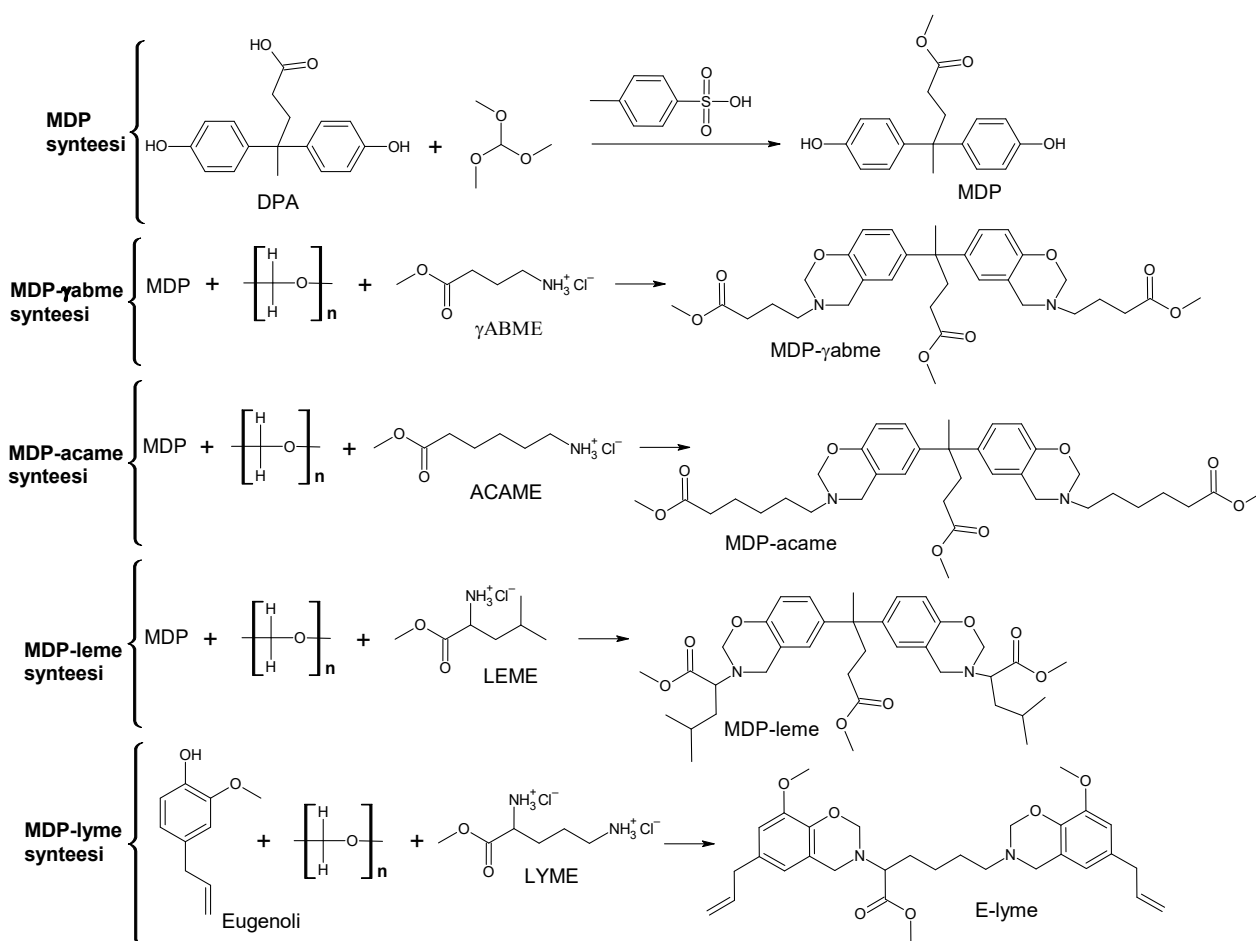
**Taulukko 23:** DPA/AN-, DPA/FU- ja BPA/AN-hartsien ominaisuudet

Hartsi	Varastomoduuli (GPa)	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	$\kappa_{5\text{ GHz}}$	$\kappa_{15\text{ GHz}}$
BPA/AN	0,18	167	304	3,54	3,21
DPA/AN	0,19 (+6 %)	220	318	3,15	3,02
DPA/FU	0,22 (+22 %)	303	317	2,97	2,90

Tutkimusten perusteella DPA/AN- ja DPA/FU-hartseilla oli korkeampi varastomoduulin arvo, sekä paremmat termiset ominaisuudet kuin BPA/AN-

hartsilla.<sup>51</sup> Biomassapohjaisilla hartseilla oli myös matalammat suhteellisen permittiivisyyden arvot taajuuksilla 5 ja 15 GHz. Rakenteen furaanirenkailla ja karboksyylihapporyhmällä oli siis huomattava vaikutus suhteelliseen permittiivisyyteen, mikä osittain selittyy BPA/AN-hartsiin nähden tiheämmällä ristosiloituksella ja polymeerirakenteen polaarisuuden laskulla.<sup>51</sup>

Bentsoksatsiinien valmistukseen soveltuvia biopohjaisia amiinilähteitä ei ole yhtä paljon tarjolla kuin esimerkiksi biopohjaisia fenolilähteitä.<sup>53</sup> Tästä syystä on tärkeää kehittää monipuolisia menetelmiä amiinien valmistukseen sekä suoraan biomassasta, että synteettisesti biopohjaisista yhdisteistä. Aminohapot ovat eräs bentsoksatsiinien valmistuksessa tutkittu yhdisteryhmä, joita voidaan sekä eristää suoraan proteiinipitoisesta biomassasta, että valmistaa synteettisesti.<sup>53</sup> Kuvassa 26 on esitetty MDP- $\gamma$ abme- ja MDP-acame-hartsien synteesit, joiden valmistuksessa on käytetty synteettisiä biopohjaisia aminohappoja ja MDP-leme- ja E-lyme-hartsien synteesit, joiden valmistuksessa on käytetty biomassasta suoraan eristettyjä aminohappoja.<sup>53</sup>



Kuva 26: Aminohappopohjaisten bentsoksatsiinihartsien synteesit



Synteesseissä käytetyt LEME ja LYME ovat leusiinin ja lysiinin metyyliestereitä. Jotkin aminohappojen metyyliesterit eivät kuitenkaan sovi käytettäväksi MDP:n kaltaisten molekyylien kanssa. Esimerkiksi fenyylialaniini on tämän bentseenirenkaasta johtuen steerisesti estynyt, eikä monomeerejä muodostu merkittäviä määriä.<sup>53</sup> Shi tutkimusryhmineen valmisti aminohappopohjaisia hartseja ja tutki näiden termisiä ominaisuuksia. Vertailupohjana käytettiin BA-a-hartsia. Tulokset on esitetty taulukossa 24.<sup>53</sup>

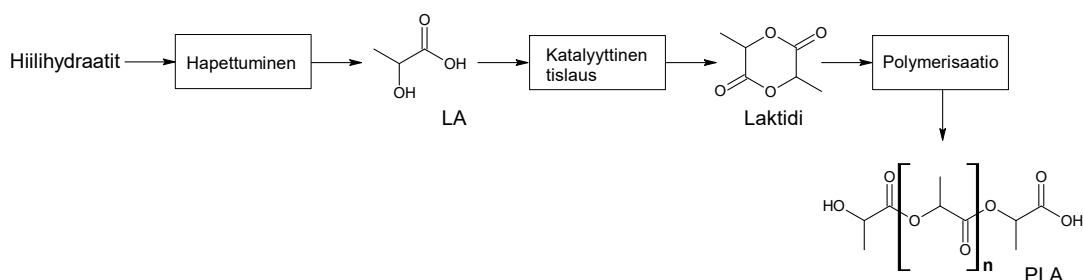
**Taulukko 24:** Aminohappopohjaisten hartsien termiset ominaisuudet

Hartsi	$T_g$ (°C)	$T_{d5}$ (°C)	$T_{d10}$ (°C)
BA-a	154	310	327
MDP- $\gamma$ abme	269	320	351
MDP-acame	265	341	369
MDP-leme	289	341	368
E-lyme	294	356	373

Tutkimusten perusteella valmistetuilla aminohappopohjaisilla hartseilla oli jopa parempi terminen kestävyys kuin fossiilisella aniliinipohjaisella BA-a-hartsilla. E-lyme-hartsilla oli korkein terminen kestävyys, mikä selittyy sen tiheämmällä ristisilloituksella suhteessa muihin hartseihin. E-lyme muodostaa ristisilloja muiden hartsien tavoin oksatsiinirenkaan katkeamisen kautta, mutta myös bentseenirenkaaseen liittyneen allyyliryhmän kautta.<sup>53</sup>

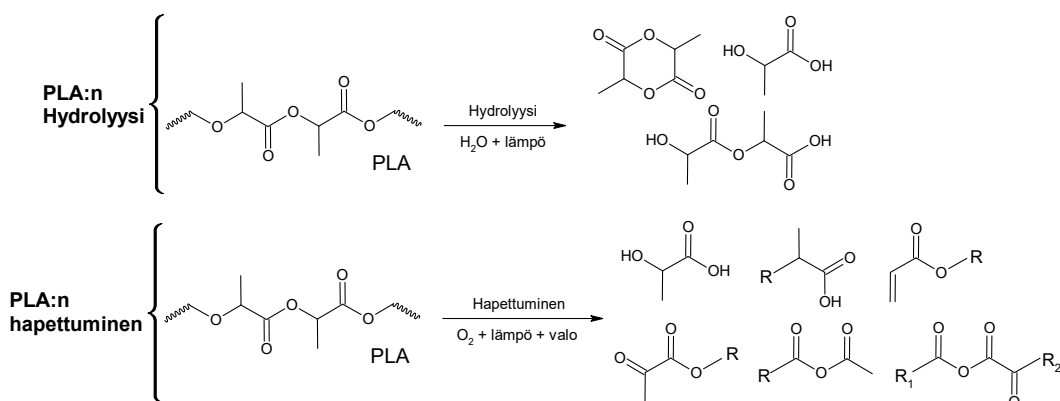
#### 3.2.4. Polylaktidihartsit

Maitohappo (lactic acid, LA) on luonnossa esiintyvä yhdiste, jota syntyy esimerkiksi mikrobien hapetusprosesseissa, sekä monien eliöiden aineenvaihdunnan välituotteena.<sup>54</sup> Maitohappoa käytetään muun muassa elintarvikkeiden säilöntäaineena ja polylaktidihartsien (PLA) valmistukseen.<sup>54</sup> Polylaktidihartsin valmistusprosessit ovat jo hyvin kehittyneitä ja polylaktidilla on paljon hyviä ominaisuuksia, kuten biohajoavuus, läpinäkyvyys ja jäykkyys. Ominaisuuksiensa puolesta PLA on herättänyt mielenkiintoa muun muassa pakkausmateriaaliteollisuudessa ja lääketieteellisissä sovellutuksissa.<sup>55</sup> Kuvassa 27 on esitetty polylaktidihartsin valmistuksen prosessikaavio, sekä maitohapon, laktidin ja polylaktidin rakenteet.<sup>54, 56</sup>



**Kuva 27:** Polylaktidihartsin (PLA) valmistuksen prosessikaavio

Monet biomassapohjaiset hartsit, kuten PLA, ovat biohajoavia. Jätteenkäsittelyssä tulee kuitenkin huomioida, että hajoamisreaktiot vaativat usein tietyntaiset olosuhteet toimiakseen. PLA hajoaa luonnossa pääasiassa hydrolyyttisesti veden vaikutuksesta, sekä hapetusreaktioiden seurauksena. Molempiin reaktioihin vaikuttavat myös mikrobien toiminta, lämpö ja valo.<sup>57</sup> Kuvassa 28 on esitetty PLA:n hajoamistuotteiden rakenteet.<sup>57</sup>



**Kuva 28:** PLA:n hajoamistuotteet

Biohajoavat muovit eivät siis välttämättä hajoa luonnossa tai hajoaminen kestää hyvin kauan, jos reaktio-olosuhteet eivät ole suotuisat. Esimerkiksi merten lämpötila harvoin nousee 30 °C:een, mikä on alin lämpötila, jossa PLA:n hydrolyysi tapahtuu.<sup>57</sup> Tämän vuoksi on tärkeää tutkia biohajoavien muovien hajoamismekanismeja ja -olosuhteita.

PLA-hartsin heikkouksiin lukeutuvat veden ja kaasujen permeabiliteetti, termiset ominaisuudet, sekä lujuus. PLA ei siis sovellu sellaisenaan käytettäväksi monissa sovellutuksissa, minkä takia PLA-hartsiin lisätään usein lujiteainetta.<sup>55</sup> Fortunati tutkimusryhmineen valmisti PLA-hartseja, joiden lujitteina käytettiin nanokiteistä selluloosaa (CNC) ja etoksyloidulla nonyylifenolilla pintakäsiteltyä nanokiteistä

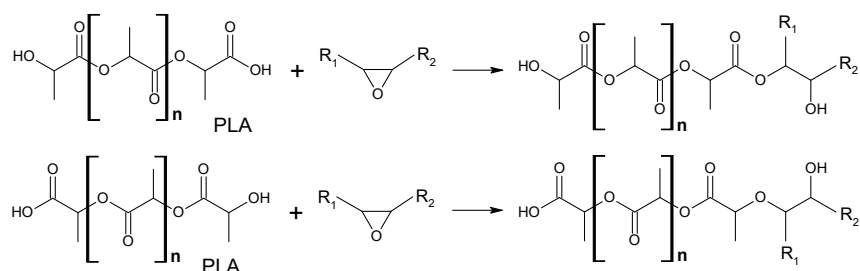
selluloosaa (s-CNC). Komposiittien mekaaniset ja termiset ominaisuudet on esitetty taulukossa 25.<sup>55</sup>

**Taulukko 25:** PLA/CNC-komposiittien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Komposiitti/harts	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	T <sub>g</sub> (°C)
PLA	0,67	19	170	53
PLA (99 m-%) /CNC (1 m-%)	0,39 (−42 %)	15 (−21 %)	270	47
PLA (95 m-%) /CNC (5 m-%)	1,20 (+79 %)	21 (+11 %)	4	50
PLA (99 m-%) /s-CNC (1 m-%)	0,68 (+1 %)	29 (+53 %)	360	48
PLA (95 m-%) /s-CNC (5 m-%)	1,10 (+64 %)	31 (+63 %)	5	52

Tutkimusten perusteella CNC-lujitteilla voitiin nostaa PLA-hartsin vetolujuutta, mutta komposiiteista tuli hauraita CNC-pitoisuuden noustessa ja murtovenymä laski merkittävästi. Tuloksista voidaan päätellä, että CNC:n pintakäsittely johti parempaan CNC-partikkelien jakautumiseen komposiitissa.<sup>55</sup>

Lujitekuitujen lisäksi PLA:n ominaisuuksiin on pyritty vaikuttamaan tekemällä polymeerisekoituksia. Esimerkiksi PLA:n ja epoksiyhdisteiden sekoitukset ovat herättäneet mielenkiintoa.<sup>58</sup> Epoksiryhmä voi kuvan 29 mukaisesti reagoida sekä PLA:n hydroksyyli-, että karboksyyliyhdyntymän kanssa.<sup>58</sup>



**Kuva 29:** Epoksiryhmän ja PLA:n väliset reaktiot

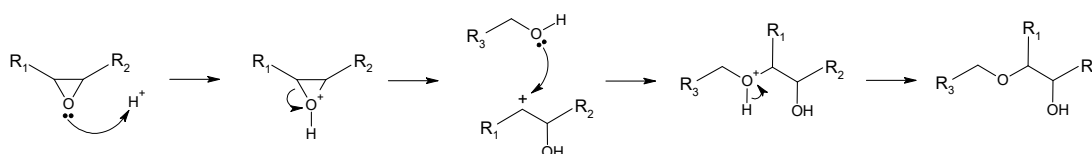
Thuy tutkimusryhmineen valmisti PLA/epoksi-hartseja, joissa epoksilähteenä käytettiin epoksidoitua kumipuun siemenöljyä (ERO), sekä epoksidoitua esterisiemenöljyä (EERO). Taulukossa 26 on esitetty PLA/ERO- ja PLA/EERO-

hartsien mekaaniset ja termiset ominaisuudet. Vertailupohjana käytettiin puhdasta PLA-hartsia.<sup>58</sup>

**Taulukko 26:** PLA/ERO- ja PLA/EERO-hartsien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Komposiitti/harts	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	Iskulujuus (J/m <sup>2</sup> )	Murtovenymä (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
PLA	1,33	52	9	6,2	66	262
PLA (95 m-%) /ERO (5 m-%)	1,24 (-7 %)	41 (-21 %)	22 (+139 %)	57	63	312
PLA (95 m-%) /EERO (5 m-%)	1,29 (-3 %)	35 (-33 %)	18 (+96 %)	16	61	309

Tutkimusten perusteella epoksin lisäyksellä oli vetojäykkyyttä ja -lujuutta laskeva vaikutus. Murtovenymä, iskulujuus ja lämmönkesto sen sijaan kasvoivat. Epoksin lisäyksellä voitiin siis merkittävästi vaikuttaa PLA:n haurauteen.<sup>58</sup> Erot epoksien vaikutuksissa selittyvät näiden ja PLA:n välisillä reaktiomekanismeilla. PLA:n hydroksyyli-ryhmä on heikosti nukleofiilinen, joten PLA ja epoksi reagoivat S<sub>N</sub>1-tyyppisellä substituutiolla.<sup>58</sup> Reaktiomekanismi on esitetty kuvassa 30.

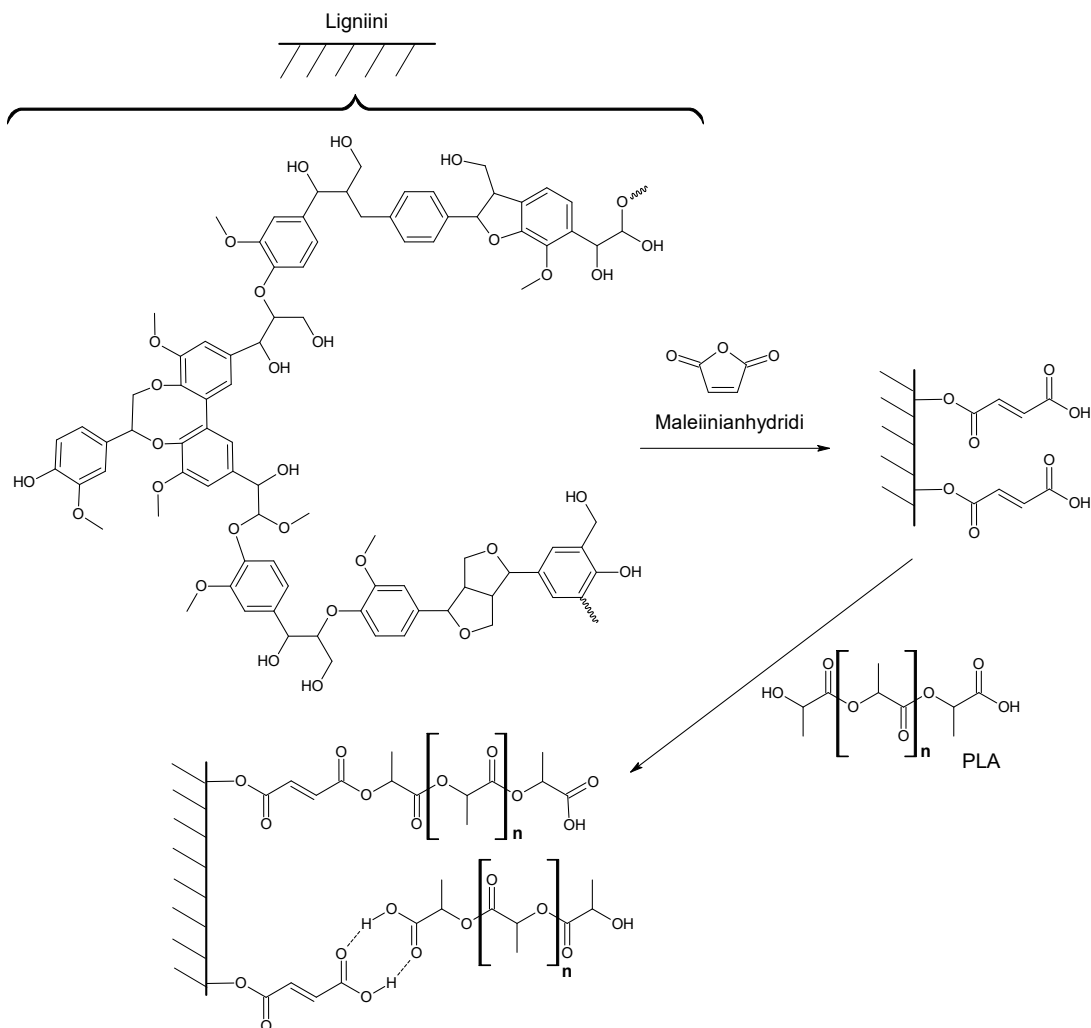


**Kuva 30:** Hydroksyyli-ryhmän ja epoksin välisen S<sub>N</sub>1-reaktion mekanismi

Reaktion tapahtuminen edellyttää epoksiryhmän protonoitumista, joten reaktio tapahtuu paremmin happamammissa olosuhteissa. ERO:n happoarvo on korkeampi kuin EERO:n, mikä osittain selittää PLA/ERO-hartsin paremmat ominaisuudet PLA/EERO-hartsiin nähden.<sup>58</sup>

PLA-hartsia käytetään paljon 3D-tulostuksessa fossiilisen akryylinitriilibutadieenistyreeni- (ABS) hartsin rinnalla. Esimerkiksi lääketieteellisissä sovellutuksissa, kuten kudosteknologiassa PLA on ei-myrkyllisenä aineena potentiaalinen materiaali.<sup>59</sup> PLA:n ja ligniinin muodostamaa komposiittia on tutkittu 3D-sovellutuksissa. Puhdas ligniini ei sekoitu hyvin PLA-hartsin ja näiden välinen adheesio on heikkoa. Ligniinin ominaisuuksia, kuten pinnan polaarisuutta on pyritty parantamaan muun muassa esteröintireaktiolla maleiininanhydridin kanssa. Kuvassa

31 on esitetty ligniinin kemiallinen käsittely, sekä sidosten muodostuminen PLA-hartsiin.<sup>56</sup>



**Kuva 31:** Ligniinin kemiallinen käsittely ja sidosten muodostuminen PLA-hartsiin

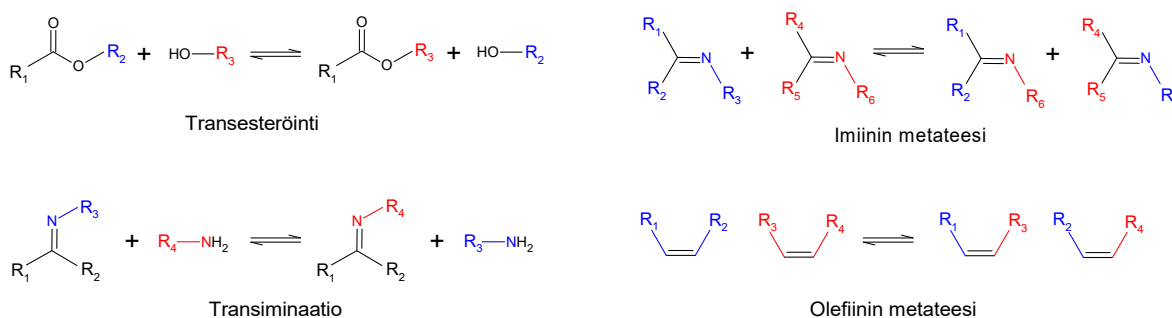
Hong tutkimusryhmineen valmisti pintakäsitellyllä ligniinillä lujitettuja PLA-hartseja ja tutki näiden soveltuvuutta 3D-tulostusmateriaaliksi. Termiset ja mekaaniset ominaisuudet on esitetty taulukossa 27.<sup>56</sup> Tutkimusten perusteella kemiallisesti käsitellyllä ligniinillä lujitettua PLA-hartsia voitiin käyttää 3D-tulostukseen.<sup>56</sup> Tulostetut komposiitit olivat tasalaatuisia ja niiden mekaaniset ja termiset ominaisuudet ovat suhteellisen hyvät. 20 massa-% ligniiniä sisältävällä komposiitilla oli korkein vetojäykkyys, mutta 10 massa-% ligniiniä sisältävät komposiitit olivat kustannustehokkaimpia.<sup>56</sup>

**Taulukko 27:** PLA/ligniini-komposiittien mekaaniset ja termiset ominaisuudet

Komposiitti/harts	Vetojäykkyys (GPa)	Vetolujuus (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)
PLA	4,00	64	65
PLA (95 m-%) /Ligniini (5 m-%)	3,60 (−10 %)	52 (−19 %)	64
PLA (90 m-%) /Ligniini (10 m-%)	3,40 (−15 %)	54 (−16 %)	64
PLA (85 m-%) /Ligniini (15 m-%)	3,30 (−18 %)	56 (−13 %)	63
PLA (80 m-%) /Ligniini (20 m-%)	5,10 (+28 %)	57 (−11 %)	65

### 3.2.5. Vitrimeerit

Vitrimeerit ovat CAN-yhdisteitä (covalent adaptable network), joilla on matalissa lämpötiloissa kertamuovin mekaaniset ja kemialliset ominaisuudet, mutta korkeissa lämpötiloissa kestopuoleille tyypilliset ominaisuudet.<sup>60</sup> Vitriimeereissä uusien sidosten muodostukseen käytetyt substituutioreaktiot tapahtuvat vain assosiatiivisesti, mikä vastaa S<sub>N</sub>2-mekanismia. CAN-yhdisteissä substituutioreaktiot voivat myös tapahtua dissosiatiivisesti eli S<sub>N</sub>1-reaktiota vastaavalla mekanismilla, mutta kemistien käyttämän vitriimeerien määritelmän mukaan kyseessä ei tällöin ole vitriimeeri, vaan vitriimeerin kaltainen yhdiste tai dissosiatiivinen CAN-yhdiste.<sup>6</sup> Kuvassa 32 on esitetty esimerkissubstituutioreaktioita, joita on käytetty vitriimeerien valmistuksessa.<sup>6</sup>

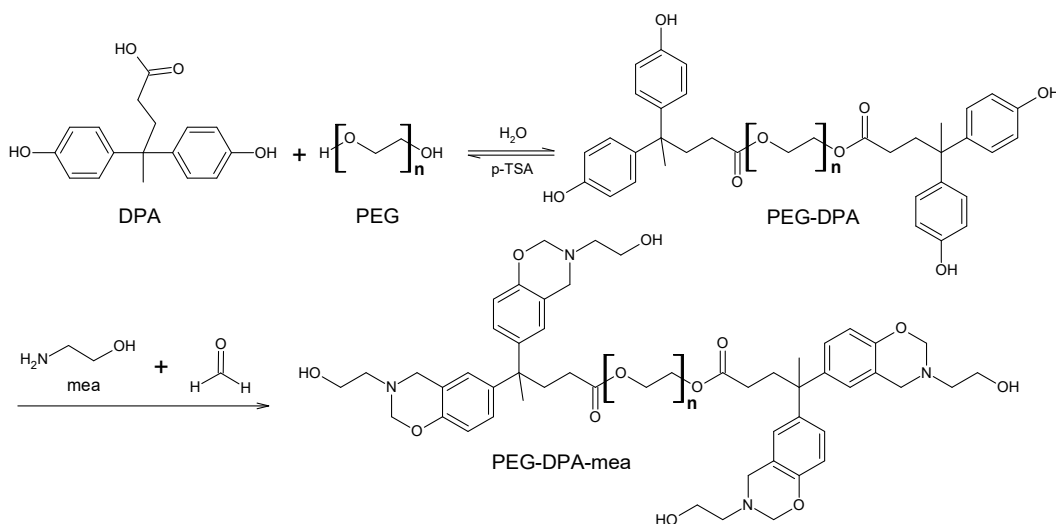


**Kuva 32:** Esimerkkejä vitriimeerien valmistuksessa käytetyistä substituutioreaktioista

Vitriimeerien ominaisuuksiin kuuluvat viskositeetin laskeminen lämpötilan noustessa, sekä huono liukoisuus. Vitriimeerien reversiibelien kovetusreaktioiden ja

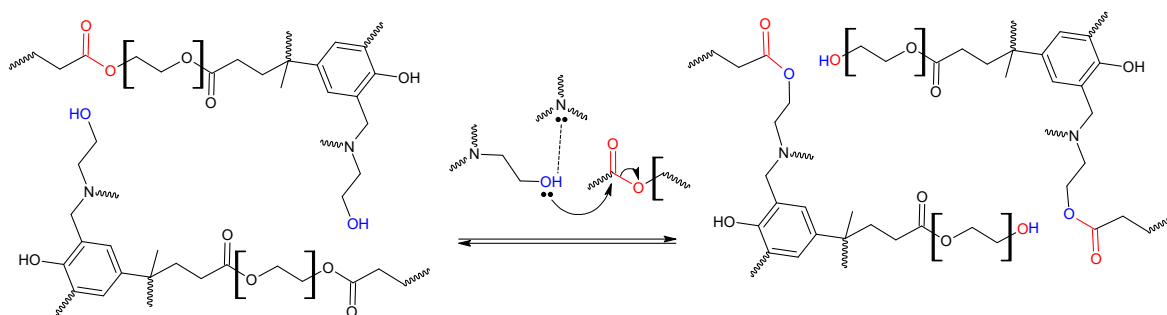
huonon liukoisuuden avulla voidaan vaikuttaa kertamuovien tyypillisiin ongelmiin, kuten kierrätettävyyteen, käsiteltävyyteen ja liukoisuuteen.<sup>6</sup> Osa vitrimeereille tyypillisistä ominaisuuksista, kuten hidas rakenteen jännityksen lasku, sekä korkea viskositeetti aiheuttavat ongelmia teollisissa sovellutuksissa ja kierrätysprosesseissa.<sup>6</sup> Vitrimeerien kehityksessä on pyritty vaikuttamaan edellä mainittuihin ominaisuuksiin, sekä vähentämään katalyyttien määrää valmistusmenetelmissä.<sup>6</sup>

Vitrimeerien valmistusmenetelmissä käytetään paljon katalyytteja, kuten sinkkiasetaattia  $[Zn(OAc)_2]$ . Katalyytin läsnäolo voi edesauttaa ei toivottujen reaktioiden tapahtumista, kuten esterien hydrolyysiä, joten on tärkeää kehittää myös katalyyttittomia vitrimeerisynteesejä.<sup>60</sup> Bentsoksatsiinien helppo muokattavuus mahdollistaa näiden käytön myös vitrimeerien valmistuksessa ja oksatsiinirenkaan katkeamisesta seuraavasta polymerisaatiosta syntyvä  $NR_3$ -ryhmä voi toimia autokatalyyttinä transesteröintireaktioissa.<sup>60</sup> Edellä mainittujen ominaisuuksien johdosta bentsoksatsiinit ovat mielenkiintoa herättävä yhdisteryhmä katalyyttittomien vitrimeerien valmistuksessa. Esimerkiksi difenoli happo (DPA) ja polyetyleeniglykoli (PEG) pohjainen PEG-DPA-mea on vitrimeeriharts, jonka ristsiltojen muodostus voidaan tehdä ilman katalyytteja. PEG-DPA-mea:n synteesi on esitetty kuvassa 33.<sup>60</sup>



**Kuva 33:** PEG-DPA-mea:n synteesi

Kuvassa 34 on esitetty PEG-DPA-mea-hartsissa tapahtuvat transesteröintireaktiot. Kuvassa on myös esitetty  $NR_3$ -ryhmän vaikutus transesteröintireaktion autokatalyyttinä.<sup>60</sup>



**Kuva 34:** PEG-DPA-mea molekyylien transesterointi

Reaktiossa käytettyä monoetanoliamiinina (mea) voidaan valmistaa esimerkiksi glukoosipohjaisesta sorbitolista.<sup>60</sup> Polyetyleeniglykolin toistuvien yksiköiden määrällä voidaan vaikuttaa PEG-DPA-mea-hartsin ominaisuuksiin. Adjaoud tutkimusryhmineen valmisti PEG<sub>200</sub>-DPA-mea- ja PEG<sub>400</sub>-DPA-mea-hartseja ja tutki näiden ominaisuuksia.<sup>60</sup> Alaindekseillä 200 ja 400 viitataan käytettyjen PEG molekyylien moolimassaan. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 28.  $\tau^{*i}$ -arvolla viitataan aikaan, joka kuluu materiaalin jännityksen laskuun lämpötilassa 150 °C.<sup>60</sup>

**Taulukko 28:** PEG<sub>200</sub>-DPA-mea- ja PEG<sub>400</sub>-DPA-mea-hartsien tutkimustulokset

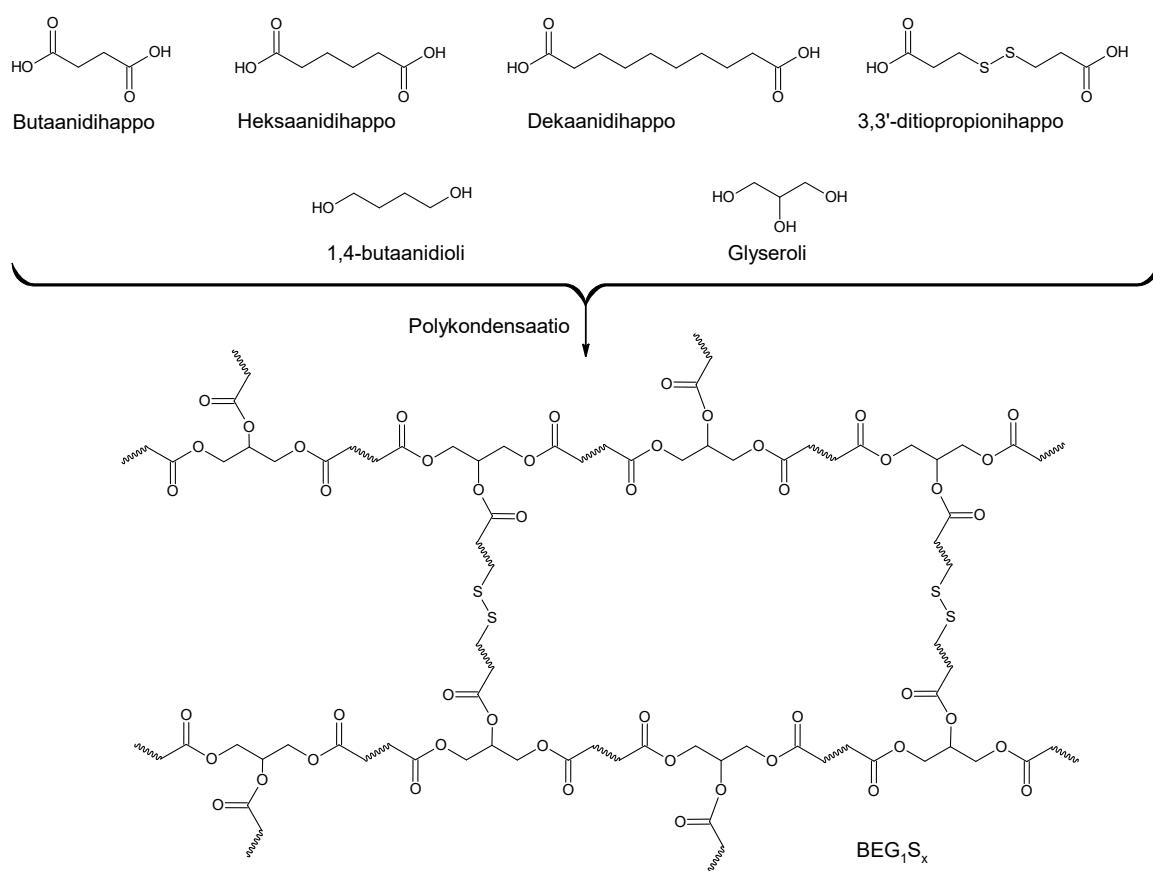
Hartsi	$T_g$ (°C)	Ristisiltojen tiheys (mol/cm <sup>3</sup> )	$\tau^{*i}$ (s)
PEG <sub>200</sub> -DPA-mea	125	81	814
PEG <sub>400</sub> -DPA-mea	79	24	422

Tutkimustulosten perusteella eripituisilla PEG-ketjuilla voidaan vaikuttaa PEG-DPA-mea-hartsin lasisiirtymälämpötilaan, ristisiltojen tiheyteen ja  $\tau^{*i}$ -arvoon.<sup>60</sup> Edellä mainittujen ominaisuuksien lisäksi PEG-DPA-mea-hartsilla todettiin olevan erinomaiset uudelleen käsittelyominaisuudet. PEG<sub>400</sub>-DPA-mea-hartsin varastomodulin arvossa ei havaittu merkittävää muutosta viiden jauhatusprosessin jälkeen, mikä viittaa materiaalin hyvään kierrätettävyyteen.<sup>60</sup>

Vitrameerien ristisiltojen reversiibelistä luonteesta johtuen näillä esiintyy usein itsekorjaavia ominaisuuksia. Materiaaliin tulleet naarmut ja reiät voivat mennä umpeen esimerkiksi lämpökäsittelyn vaikutuksesta, mikä potentiaalisesti tekee vitrameereistä pitkäikäisiä materiaaleja.<sup>61</sup> Itsekorjautuvuus ei välttämättä vaadi korkeita lämpötiloja ja joillain materiaaleilla tätä voi myös tapahtua huoneenlämmössä. Esimerkiksi alifaattisilla disulfidiryhmillä on havaittu olevan vitrameerien itsekorjautuvuutta edistävä vaikutus.<sup>61</sup> Toinen merkittävä tekijä



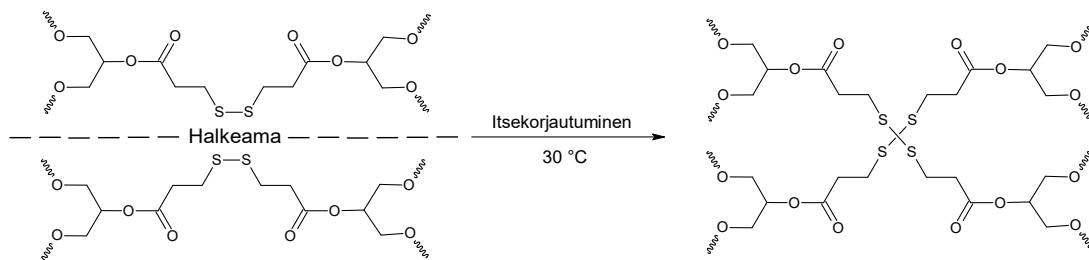
itsekorjautumisominaisuuksille on ristisiltojen tiheys. Matalampi ristisiltojen tiheys voi tutkimusten perusteella johtaa parempiin itsekorjautuvuusominaisuuksiin.<sup>61</sup> Kierrätettävissä materiaaleissa itsekorjautuvuusominaisuudet ovat erityisen hyödyllisiä ja itsekorjautuvat vitrimeerit ovat herättäneet mielenkiintoa esimerkiksi elektronisen ihon, sekä puolijohteiden valmistuksessa.<sup>61</sup> Kuvassa 35 on esitetty vitrimeerin rakenne, jolla on todettu olevan hyvät itsekorjautumisominaisuudet. Synteessissä ei tarvita katalyytteja ja synteessissä käytetyt lähtöaineet voidaan jalostaa biomassasta.<sup>61</sup>



**Kuva 35:** BEG<sub>1</sub>S<sub>x</sub>-vitrimeerin synteesi ja rakenne

Yuan tutkimusryhmineen valmisti BEG<sub>1</sub>S<sub>x</sub>-vitrimeerejä ja tutki miten ditiopropionihapon (S) pitoisuus vaikuttaa vitrimeerien ominaisuuksiin. Itsekorjautumistutkimuksissa havaittiin, että BEG<sub>1</sub>S<sub>10</sub>-hartsilla meni noin tunti 100 μm levyisen naarmun korjaamiseen huoneenlämmössä. Hartsilla, jossa ei käytetty ditiopropionihappoa, vastaava naarmu ei mennyt täydellisesti umpeen.<sup>61</sup> Tutkimusten perusteella disulfidiryhmien välinen metateesi nopeuttaa merkittävästi

itsekorjautumista, eikä tähän vaadittu katalyyttejä. Disulfidiryhmien välinen metateesi on esitetty kuvassa 36.<sup>61</sup>



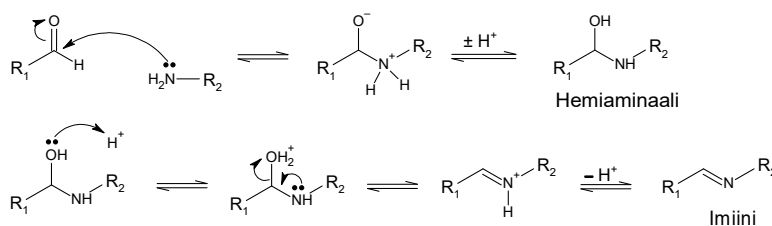
**Kuva 36:** BEG<sub>1</sub>S<sub>x</sub>-vitriimeerien itsekorjautuvuusmekanismi

Taulukossa 29 on esitetty BEG<sub>1</sub>S<sub>x</sub>-vitriimeerien mekaaniset ja termiset ominaisuudet.<sup>61</sup> Tutkimusten perusteella ditiopropionihapon pitoisuuden noustessa vetojäykkyys ja vetolujuus laskivat, mutta materiaalin venytysominaisuudet paranivat.<sup>61</sup>

**Taulukko 29:** BEG<sub>1</sub>S<sub>x</sub>-vitriimeerien ominaisuudet

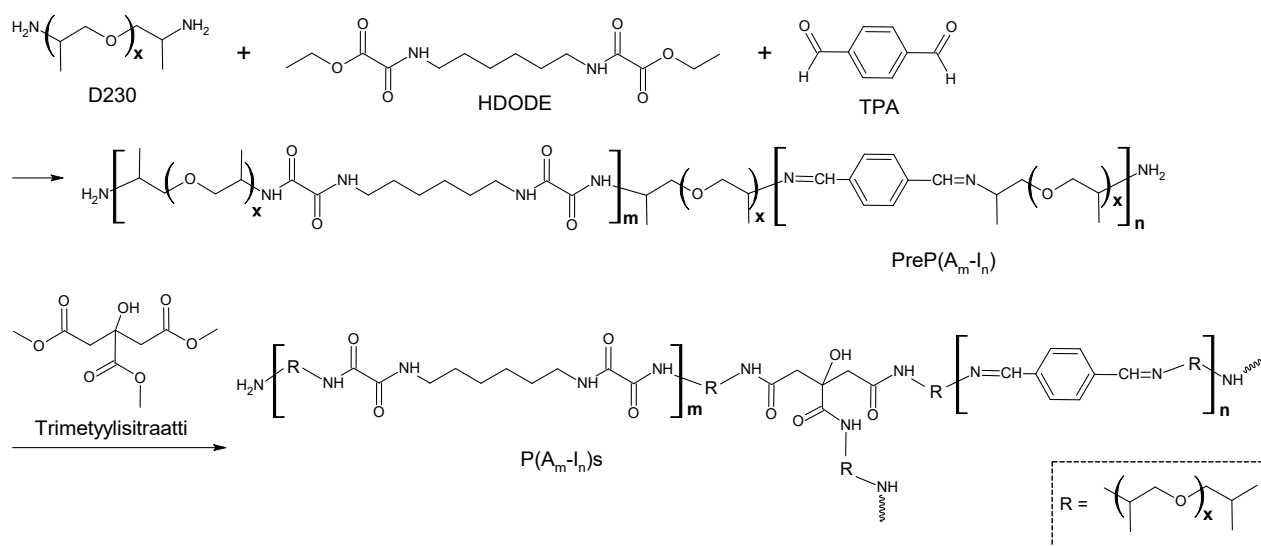
Harts	Vetojäykkyys (MPa)	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	Ristisiltojen tiheys (mmol/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)
BEG <sub>1</sub> S <sub>2,5</sub>	0,48	1,5	946	0,031	−45
BEG <sub>1</sub> S <sub>5</sub>	0,37 (−23 %)	1,1 (−27 %)	1235	0,034	−45
BEG <sub>1</sub> S <sub>10</sub>	0,29 (−40 %)	0,9 (−40 %)	1380	0,025	−45
BEG <sub>1</sub> S <sub>20</sub>	0,08 (−83 %)	0,5 (−67 %)	1524	0,028	−45

Imiiniyhmät ovat lähiaikoina herättäneet mielenkiintoa vitriimeerien valmistuksessa. Imiinit voivat muodostaa ristisidoksia erilaisilla dynaamisilla reaktioilla, kuten imiinin vaihto ja reversiibeli imiinin muodostus.<sup>62</sup> Imiinin hydrolyysi käynnistyy happamissa olosuhteissa, mikä tekee imiineistä suhteellisen helposti kierrätettäviä materiaaleja.<sup>62</sup> Imiinin reversiibeli muodostumismekanismi on esitetty kuvassa 37.<sup>63</sup>



**Kuva 37:** Imiinin muodostumismekanismi

Polyimiinivitrimeerien valmistuksessa on tavallisesti käytetty paljon orgaanisia liuottimia, kuten kloroformia ja tetrahydrofuraania, jotka ovat terveydelle ja ympäristölle haitallisia aineita. On siis tärkeää kehittää polyimiinejä, joiden valmistus ei vaadi haitallisia liuottimia.<sup>62</sup> Amidiryhmillä on havaittu olevan polyimiinivitrimeerien mekaanisia ja termisiä ominaisuuksia tehostava vaikutus. Amidiryhmien muodostamien vetysidosten avulla on myös mahdollista vähentää vitrimeerin väsymistä eli lämmön ja jatkuvan mekaanisen jännityksen aiheuttamaa materiaalin pysyvää muodonmuutosta.<sup>62</sup> Eräs tällainen poly(amidi-imiini)vitrimeeri, jonka valmistusprosessi ei vaadi haitallisten liuottimien käyttöä on P(A<sub>m</sub>-I<sub>n</sub>)s, jonka rakenne ja synteysin päävaiheet on esitetty kuvassa 38.<sup>62</sup>



Synteeseissä käytetyt heksaanidioksidiamidi-diesteri (HDODE) ja trimetyylisitraatti voidaan valmistaa biomassapohjaisista raaka-aineista.<sup>62</sup> Liang tutkimusryhmineen valmisti P(A<sub>m</sub>-I<sub>n</sub>)s-hartseja ja tutki näiden mekaanisia, termisiä ja hajoamisominaisuuksia. Tutkimustulokset on esitetty taulukossa 30.<sup>62</sup>

**Taulukko 30:** P(A<sub>m</sub>-I<sub>n</sub>)s-hartsien ominaisuudet

Hartsi	Vetolujuus (MPa)	Murtovenymä (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d5</sub> (°C)
P(A <sub>0</sub> -I <sub>3</sub> )s	19	11,5	31	281
P(A <sub>1</sub> -I <sub>2</sub> )s	33 (+74 %)	16,7	35	290
P(A <sub>1,5</sub> -I <sub>1,5</sub> )s	45 (+137 %)	14,7	38	298
P(A <sub>2</sub> -I <sub>1</sub> )s	47 (+147 %)	12,9	40	317
P(A <sub>3</sub> -I <sub>0</sub> )s	15 (-21 %)	5,0	45	351

Amidiyksiköiden lisäys vitrimeerin rakenteeseen nosti odotetusti materiaalin vetolujuutta ja lämmönkestoa. Korkein vetolujuus ja lämmönkesto saavutettiin rakenteella, jossa amidi/imiini-yksiköiden suhde oli 2:1.<sup>62</sup> Amidiryhmien välisillä vetysidoksilla voitiin myös vaikuttaa materiaalin väsymiseen, joka on vitrimeereille tyypillinen ongelma. Tutkimusten perusteella amidiryhmiä sisältävät vitrimeerit voivat venytyksen jälkeen palautua alkuperäiseen muotoonsa vielä 60 °C:ssa, kun taas P(A<sub>0</sub>-I<sub>3</sub>)s-vitrimeeri ei palautunut täydellisesti alkuperäiseen muotoonsa 30°C:ssa.<sup>62</sup> Toisaalta amidiryhmät vaikuttavat vitrimeerien hajoamisominaisuuksiin. Amidisidokset eivät hydrolysoidu imiinisidosten tavoin heikosti happamissa olosuhteissa, joten amidiryhmiä sisältävät vitrimeerit hajosivat merkittävästi hitaammin verrattuna P(A<sub>0</sub>-I<sub>3</sub>)s-vitrimeeriin.<sup>62</sup>

#### 4. YHTEENVETO

Biomassa sisältää paljon potentiaalisia sekä jo käyttöön otettuja raaka-aineita lujite- ja sidosaineiden valmistukseen. Lujiteaineiden osalta suurta mielenkiintoa herättäneillä nanomateriaaleilla voidaan merkittävästi parantaa sidosaineen ominaisuuksia, mutta näiden valmistusprosesseissa on vielä kehittämistä muun muassa saannon osalta. Yleisesti ottaen lujiteaineiden kehityksessä suurimpana haasteena voidaan pitää lujitteen ja sidosaineen välisiä adheesio-ominaisuuksia. Heikoista adheesio-ominaisuuksista seuraa lujitekuitujen huono jakautuminen sidosainemateriaalissa, mikä aiheuttaa mekaanisten ominaisuuksien heikentymistä. Adheesio-ongelmiin on pyritty vaikuttamaan muun muassa lujitekuitujen emäskäsittelyllä, mikä on antanut hyviä tuloksia.

Tässä tutkielmassa on käsitelty viittä erilaista yhdisteperhettä, jotka ovat lähiaikoina herättäneet mielenkiintoa biohartsien valmistuksessa. Furaanirenkailla on hartsissa kaasujen permeabiliteettia laskeva vaikutus ja furaanipohjaisilla hartseilla, kuten PEF-muovilla on tutkimusten perusteella hyvät mekaaniset ja termiset ominaisuudet. Furaanipohjaisten hartsien tapauksessa yksi suurimmista haasteista on kehittää valmistusprosesseja biomassapohjaisille raaka-aineille, kuten hydroksimetyylifurfuraalille. Kehitystä edesauttaa uusien käyttökohteiden löytäminen furaaniyhdisteille.

Epoksihartseilla on tyypillisesti tiheästi ristosilloittunut rakenne. Epoksihartsien rakenteellisten ominaisuuksien johdosta näillä on hyvä terminen ja kemiallinen kestävyys, sekä hyvät adheesio-ominaisuudet. Tiheästi ristosilloittunut rakenne aiheuttaa kuitenkin epoksihartsien kehityksessä haasteita, sillä se johtaa usein materiaalin haurauteen. Tähän on pyritty vaikuttamaan muun muassa lisäämällä rakenteeseen kestumuoviyksiköitä, jotka laskevat ristisiltojen tiheyttä.

Bentsoksatsiineista on mahdollista valmistaa monipuolisia yhdisteitä ja näiden termiset, mekaaniset ja sähköiset ominaisuudet ovat herättäneet mielenkiintoa muun muassa piirilevyteollisuudessa. Bentsoksatsiinihartsien korkea kovetuslämpötila voi aiheuttaa haasteita komposiittien valmistuksessa, missä käytetään heikommin lämpöä kestäviä kasvikuittelujitteita.

Polylaktidihartsit (PLA) ovat 3D-tulostukseen soveltuvia maitohaposta valmistettuja polymeerejä, joiden valmistusprosessit ovat hyvin kehittyneitä. PLA:n veden ja kaasujen permeabiliteetti on osaan sovellutuksista liian korkea ja lujuus matala. Näihin ongelmiin on pyritty vaikuttamaan muun muassa kuitulujitteilla ja polymeerisekoituksilla. Esimerkiksi epoksiyksiköiden sekoituksella PLA-hartsiin on voitu merkittävästi vaikuttaa PLA:n mekaanisiin ominaisuuksiin.

Vitriimeerien reversiibelisti käyttäytyvät ristisillat mahdollistavat näiden muokattavuuden, hyvän kierrätettävyyden, biohajoavuuden ja itsekorjautumisen. Yhtenä merkittävimmistä haasteista vitriimeerien tapauksessa voidaan pitää materiaalin väsymistä, eli lämmön ja jatkuvan mekaanisen jännityksen aiheuttamaa materiaalin pysyvää muodonmuutosta. Tähän voidaan vaikuttaa esimerkiksi lisäämällä rakenteeseen yksiköitä, jotka muodostavat vetysidoksia keskenään.

Hartsien valmistuksessa on jo pitkään käytetty paljon fossiilisia raaka-aineita, joiden valmistusprosessit ovat vuosien saatossa kehittyneet pitkälle. Näitä valmistusprosesseja ei välttämättä voida suoraan soveltaa biohartseihin, joten tämän suhteen fossiilisten hartsien korvaaminen biomassapohjaisilla voi tulla hyvin kalliiksi. Biomassapohjaisten hartsien kehityksessä on kuitenkin tehty suuria harppauksia ja on hyvin todennäköistä, että lähitulevaisuudessa otetaan käyttöön enemmän biohartseja näiden hyvien ominaisuuksien ja ympäristöystävällisyyden johdosta.

## 5. VIITTEET

1. T. Ngo, *Composite and Nanocomposite Materials*, **2020**, DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.91285>
2. Q. Tang; M. Zou; S. Wang; L. Fang; W. Guo, *Polymer Composites*, **2021**, 1, DOI:10.1002/pc.26021
3. J.S. Binoj; R. Edwin Raj; B.S.S. Daniel, *J. Clean. Prod.*, **2017**, 142, 1321
4. A. Dér; N. Dilger; A. Kaluza; C. Creighton; S. Kara; R. Varley; C. Herrmann; S. Thiede, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 303, 127105
5. A. Atmakuri; A. Palevicius; L. Kolli; A. Vilkauskas; G. Janusas, *Polymers*, **2021**, 13, 864
6. F. Cuminet; S. Caillol; É. Dantras; É. Leclerc; V. Ladmiraal, *Macromolecules*, **2021**, 54, 3927
7. A. Peterson; M. Roy; J. Fagerlund; G. Lo Re; C. Müller, *Mater. Adv.*, **2021**, 2, 5171
8. P.S. Rao; M. Hardiman; N. P. O'Dowd; T. A. Sebaey, *J. Comp. Mater*, **2021**, 55, 1473
9. A. Singh Pannu; S. Singh; V. Dwahan; *J. Adv. Sci. Res.*, **2019**, 10, 146
10. K. D. Vernon-Parry, *III-Vs Review*, **2000**, 13, 40
11. N. Saadatkhah; A. Carillo Garcia; S. Ackermann; P. Leclerc; M. Latifi; S. Samih; G. S. Patience; J. Chaouki, *Can. J. Chem. Eng.*, **2020**, 98, 34
12. C. Schick, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 395, 1589
13. C. Dong; W. Zheng; L. Wang; W. Zhen; L. Zhao, *Mater. Des.*, **2021**, 206, 109770
14. G. Graninger; S. Kumara; G. Garrett; B. G. Falzon, *Comp. A.*, **2020**, 139, 106103

- 
15. M. W. W. Kusmono; I. L. Fadhlan, *Polymers*, **2021**, 13, 1096
- 16 Y. Gupte; A. Kulkarni; B. Raut; P. Sarkar; R. Choudhury; A. Chawande; G. R. K. Kumar; B. Bhadra; A. Satapathy; G. Das; B. Vishnupriya; S. Dasgupta, *Carb. Polym.*, **2021**, 266, 118176
17. H. Haghighi; M. Gullo; S. La China; F. Pfeifer; H. W. Siesler; F. Licciardello; A. Pulvirenti, *Food Hydrocolloids*, **2021**, 113, 106454
18. N. R. Banapurmath; A. Patil; R. Ahmed; R. Kurdekar, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2020**, 872
19. W. Bin Kader; T. sultana; Md. Wahab Khan, *Int. J. Adv. Res.*, **2019**, 7, 419
20. I. P. Lokantara; N. P. G. Suardana; I. W. Surata; I. N. S. Winaya, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2019**, 539, 012028
- 21 I. Bejenari; R. Dinu; S. Montes; I. Volf; A. Mija, *Polymers*, **2021**, 13, 240
22. M. Pecchi; M. Baratieri, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **2019**, 105, 462
23. M. Giorcelli; A. Khan; N.M. Pugno; C. Rosso; A. Tagliaferro, *Biom. Bioenerg.*, **2019**, 120, 219
24. M. N. A. Marzuki; I. S. M. A. Tawakkal; M. S. M. Basri; S. H. Othman; S. H. Kamarudin; C. H. Lee; A. Khalina, *Polymers*, **2020**, 12, 2622
25. B. Balavairavan; S. S. Saravanakumar, *J. Pol. Env.*, **2021**, DOI:10.1007/s10924-021-02056-y
26. M.S. Santhosh; G. Karthikeyan; R. Sasikumar; R. Hariharan; R. Mohanraj, *Mater. Tod.: Proceed.*, **2020**, 27, 556
27. A. Alshabib; N. Silikas; D. C. Watts, *Dent. Mater.*, **2019**, 35, 1194
28. P. Pandey; S. G. Bajwa; D. S. Bajwa; K. Englund, *Ind. Cro. Prod.*, **2017**, 107, 409

- 
29. T. P. Kainulainen; P. Erkkila; T. I. Hukka; J. A. Sirvio; J. P. Heiskanen, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, 3215
30. I. K. M. Yu; D. C. W. Tsang, *Biores. Tech.*, **2017**, 238, 716
31. Y. Yang; T. Mu, *Green Chem.*, **2021**, DOI: 10.1039/d1gc00914a
32. K. R. Hwang; W. Jeon; S. Y. Lee; M. S. Kim; Y. K. Park, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 390, 124636
33. S. K. Burgess; J. E. Leisen; B. E. Kraftschik; C. R. Mubarak; R. M. Kriegel; W. J. Koros, *Macromolecules*, **2014**, 47, 1383
34. H. Ipakchi; A. Shegeft; A. Masoud Rezadoust; M. Jalal Zohuriaan-Mehr; K. Kabiri; S. Sajjadi, *Iran. Pol. J.*, **2020**, 29, 287
35. T. P. Kainulainen; J. P. Heiskanen, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 5012
36. M. Sonavane; N. R. Gassman, *Crit. Rev. Toxicol.*, **2019**, 49, 371
37. A. Hanifpour; S. Miraghaie; M. J. Zohuriaan-Mehr; M. Behzadnasab; N. Bahri-Laleh, *J. Polym. Res.*, **2019**, 26, 198
38. R. Dinu; A. Mija, *J. Mater. Sci. Res.*, **2020**, 9, 29
39. E. Licsandru; A. Mija, *Cellulose Chem. Technol.*, **2019**, 53, 963
40. H. Nabipour; X. Wang; L. Song; Y. Hu, *Green Chem.*, **2021**, 23, 501
41. C. Cantarutti; R. Dinu; A. Mija, *Biomacromolecules*, **2020**, 21, 3447
42. F. C. Fernandes; K. Kirwan; P. R. Wilson; S. R. Coles, *J. Polym. Env.*, **2019**, 27, 2464
43. G. M. Roudsari; A. K. Mohanty; M. Misra, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2017**, 5, 9528



- 
44. J. Clayden; N. Greeves; S. Warren, *Organic Chemistry*, **2012**, Oxford university press, 2. painos, s. 429
45. P. Hidalgo; S. Álvarez; R. Hunter; A. Sánchez, *Polymers*, **2020**, 12, 2313
46. N. El-Din, *J. Serb. Chem. Soc.*, **2021**, 86, 213
47. F. W. M. Ribeiro; A. F. Rodrigues-Oliveira; T. C. Correra, *J. Phys. Chem. A*, **2019**, 123, 8179
48. Z. Zhan; H. Yan; H. Wang; J. Cheng; S. Ran; Z. Fang, *Polymer*, **2020**, 200, 122534
49. R. Yang; M. Han; B. Hao; K. Zhang, *Eur. Polym. J.*, **2020**, 131, 109706
50. X. Sha; L. Yuan; G. Liang; A. Gu, *Polymer*, **2020**, 202, 122673
51. Z. Feng; M. Zeng; D. Meng; J. Chen; W. Zhu; Q. Xu; J. Wang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.*, **2020**, 31, 4364
52. B. Winter; R. Meys; A. Bardow, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 290, 125818
53. W. Shi; X. Zhang; Y. Ji; Z. Zhao; W. Li; X. Jia, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7, 17313
54. R. Datta; S. Tsai; P. Bonsignore; S. Moon; J. R. Frank, *FEMS Microbiol. Rev.*, **1995**, 221
55. E. Fortunati; I. Armentano; Q. Zhou; D. Puglia; A. Terenzi; L.A. Berglund; J.M. Kenny, *Polym. Degrad. Stab.*, **2012**, 97, 2027
56. S. Hong; J. H. Park; O. Y. Kim; S. Hwang, *Polymers*, **2021**, 13, 667
57. A. Chamas; H. Moon; J. Zheng; Y. Qiu; T. Tabassum; J. H. Jang; M. Abu-Omar; S. L. Scott; S. Suh, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2020**, 8, 3494

- 
58. N. T. Thuy; P. N. Lan, *Adv. Polym. Technol.*, **2021**, <https://doi.org/10.1155/2021/6698918>
59. W. J. Choi; K. S. Hwang; H. J. Kwon; C. Lee; C. H. Kim; T. H. Kim; S. W. Heo; J. Kim; J. Lee, *Mater. Sci. Eng. C*, **2020**, 110, 110693
60. A. Adjaoud; A. Trejo-Machin; L. Puchota; P. Verge, *Polym. Chem.*, **2021**, DOI: 10.1039/d1py00324k
61. W. Yuan; G. Liu; C. Huang; Y. Li; J. Zeng, *Macromolecules*, **2020**, 53, 9847
62. K. Liang; G. Zhang; J. Zhao; L. Shi; J. Cheng; J. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2021**, 9, 5673
63. J. Clayden; N. Greeves; S. Warren, *Organic Chemistry*, **2012**, Oxford university press, 2. painos, s. 230